PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVII GRUDZIEŃ 1933 XII

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Oznaczenie części lotnych w węglu kamiennym metodą Dolińskiego i amerykańską

Dosage des substances volatiles dans la houille d'après la métode de M. Doliński et d'après la méthode américaine.

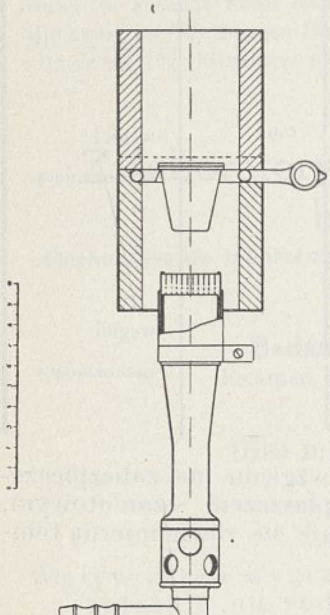
J. PFANHAUSER i C. FIJAŁKOWSKI

Dział Analityczny Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 53

Nadeszło 20 listopada 1933

W związku z pracami Podkomisji Węglowej przy P. K. N, rad normalizacją metod analizy węgla kamiennego wyłoniła się potrzeba porównania metod t. zw. „amerykańskiej", Mucka i Dolińskiego.[1]) Oznaczenie części lotnych metodami Mucka i Dolińskingo przeprowadziło laboratorjum gazowni miejskiej w Krakowie[2]). Podobne oznaczenia metodami „amerykańską" i Dolińskiego przeprowadzono w Dziale Analitycznym Chemicznego Instytutu Badawczego.



Rycina 1.

Aparat Dolińskiego (rycina 1) składa się z palnika mékerowskiego Nr. 3, na którego głowę nasuwa się dwudzielny piecyk szamotowy z osłoną żelazną. W wyżłobienie między obydwiema częściami piecyka wkłada się kółko kwarcowe z uchwytem i trzema pionowemi żeberkami. Tygiel kwarcowy ma kształt stożkowy i u góry posiada kołnierz, który opiera się na żeberkach kółka. W kołnierzu znajdują się trzy wycięcia, tak że można przez nie nakładać i zdejmować kółko. Pokrywa tygla jest doszlifowana i ma w środku otwór 2 *mm*. Na palniku znajduje się pierścień z blachy żelaznej, który da się posuwać i ustalać zapomocą śrubki. W ten sposób można z całą dokładnością ustawić tygiel w odległości 2 *cm* od brzegów palnika. Wymiary wszystkich części przyrządu podaje rycina 2. Tygielek waży około 14 *g*.

Oznaczenie części lotnych w węglu metodą Dolińskiego wykonuje się w sposób następujący: Odważa się w tyglu 1 *g* węgla sproszkowanego i układa się w nim równą warstwą, nasuwa kółko a przez jego obrót chwyta tygiel pod kołnierzem i przenosi na dolną część piecyka przyczem, zapala się palnik i natychmiast nakłada górną część piecyka. Praży się równo 7 minut. Po zdjęciu górnej części piecyka można palcami uchwycić za rączkę kółka i przenieść tygiel wraz z kółkiem do eksykatora. Po upływie pół godziny przenosi się kółko wraz z tyglem na wagę zsuwając kółko przez obrót.

W metodzie amerykańskiej stosuje się tygle platynowe o wymiarach większych, z otworkiem 2 *mm* w pokrywce. Czas prażenia wynosi również 7 minut. Wysokość całkowita płomienia wynosi 18 *cm*, wysokość stożka wewnętrznego 3,5 *cm*, odległość otworu palnika od dna tygla wynosi 7 *cm*. Używano palników systemu Heinza.

Próby wykonano z sześcioma rodzajami węgli, a mianowicie: z trzema węglami koksującemi (Wolfgang, Emma, Dębieńsko) oraz z trzema węglami niekoksującemi (Wujek, Saturn, Flora).

Wszystkie próbki przygotowane zostały w jednakowy sposób: zmielono je w młynie kulowym, zaopatrzonym w sita bronzowe o 1000 otworów na cm^2.

Serję prób danej próbki wykonywano obydwiema metodami w jednym dniu rów-

[1]) J. Doliński i E. Drozdowski: Próba normalizacji oznaczania części lotnych w paliwach stałych. Gaz i Woda **13**, 73 [1933].

[2]) l. c.

TABLICA I.

NAZWA WĘGLA	L. p. serji	% części lotnych — metoda amerykańska	% części lotnych — metoda Dolińskiego	% różnica wyników średnich w odniesieniu do met. ameryk.	średnia różnica wyników	UWAGI
Wolfgang	1	34,47	32,62			węgiel koksujący
	2	34,44	32,78			
	3	34,50	32,78			
	4	34,70	33,02			
	średnio	34,53	32,80	— 1,73 %		
Emma	1	37,90	36,06			węgiel koksujący
	2	37,90	36,04			
	3	37,70	36,19		1,57	
	4	37,74	36,40			
	5	37,80	36,38			
	średnio	37,81	36,21	— 1,60 %		
Dębieńsko	1	34,60	33,18			węgiel koksujęcy
	2	34,70	33,08			
	3	34,80	33,40			
	4	34,60	33,52			
	średnio	34,67	33,30	— 1,37 %		
Wujek	1	37,66	37,30			węgiel niekoksujący
	2	38,18	37,30			
	3	38,10	37,02			
	4	37,90	37,24			
	5	37,90	37,12			
	6	37,74	37,04			
	średnio	37,91	37,17	0,74		
Saturn	1	42,39	41,20			węgiel niekoksujący
	2	42,10	41,68			
	3	42,08	41,53		0,95	
	4	42,30	41,40			
	5	42,10	41,60			
	6	42,20	—			
	średnio	42,20	41,48	— 0,72 %		
Flora	1	48,85	47,73			węgiel niekoksujący
	2	48,85	47,45			
	3	48,65	47,30			
	4	48,74	47,45			
	5	49,00	47,20			
	średnio	48,82	47,43	— 1,39 %		

nocześnie, co gwarantowało jednakowe warunki ciśnienia gazu i jego wartości cieplnej.

Szczegółowe wyniki podaje tablica I.

Z powyższego zestawienia dadzą się wyprowadzić następujące wnioski:

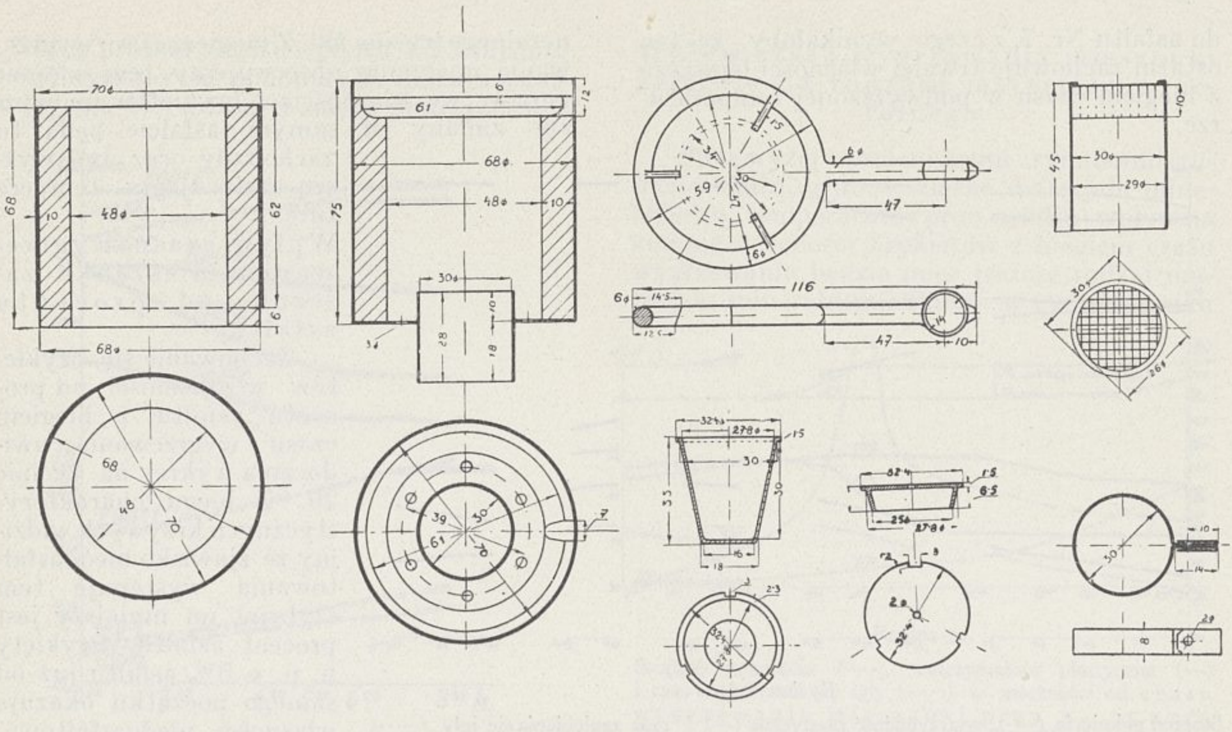
1. Metoda Dolińskiego daje w porównaniu z metodą amerykańską wyniki nieco niższe na zawartość części lotnych, przyczem różnica ta wynosi średnio dla węgli koksujących nieco więcej niż jeden procent (średnio 1,44%), dla węgli niekoksujących nieco mniej niż jeden procent (średnio 0,95%).
2. Wyniki uzyskane metodą Dolińskiego dają w porównaniu z metodą amerykańską większą gwarancję odtworzenia rzeczywistej wydajności pieca koksowniczego, a to ze względu na zabezpieczenie tygielka płaszczem szamotowym, przez co uzyskuje się równomierną temperaturę.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile der Kohle nach dem amerikanischen Verfahren und nach der Methode von J. Doliński.

Gelegentlich von Arbeiten der Polnischen Normungs-Kommission (P. K. N.) wurden in der Analytischen Abteilung des Chemischen Forschungs-Institutes, Warschau, zwei Methoden der Bestimmung von flüchtigen Bestandteilen in der Kohle verglichen, nämlich die „amerikanische" und die Methode von Dr. Jarosław Doliński.

Die Methode von Doliński gibt im Vergleich mit der



Rycina 2.

„amerikanischen" etwas niedrigere Zahlen für den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen; dieser Unterschied beträgt im Mittel für kokende Kohle etwas mehr als 1% (erhaltener Mittelwert 1,57%) dagegen für nichtkokende Kohle etwas weniger als 1% (Mittelwert 0,95%).

Die Methode von Doliński verbürgt im Vergleich mit der amerikanischen in höherem Grade die Nachahmung der wirklich im Koksofen zu erlangenden Resultate, weil der Tiegel durch den Schamottemantel gesichert ist und so eine gleichmässige Temperatur realisiert ist.

Z laboratoryjnych badań nad mieszankami mineralno-bitumicznemi dla budowy dróg

Recherches de laboratoire sur les mélanges de pieraille et de bitume pour la construction des routes

Część I.

Badania na aparacie Chemicznego Instytutu Badawczego

Examen à l'aide de l'appareille de l'Institut des Recherches Chimiques

Inż. J. Z. ZALESKI

Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 52 (dokończenie)

Nadeszło 8 lipca 1933

Wpływ czasu wygrzewania mieszanki zależnie od rodzaju asfaltu.

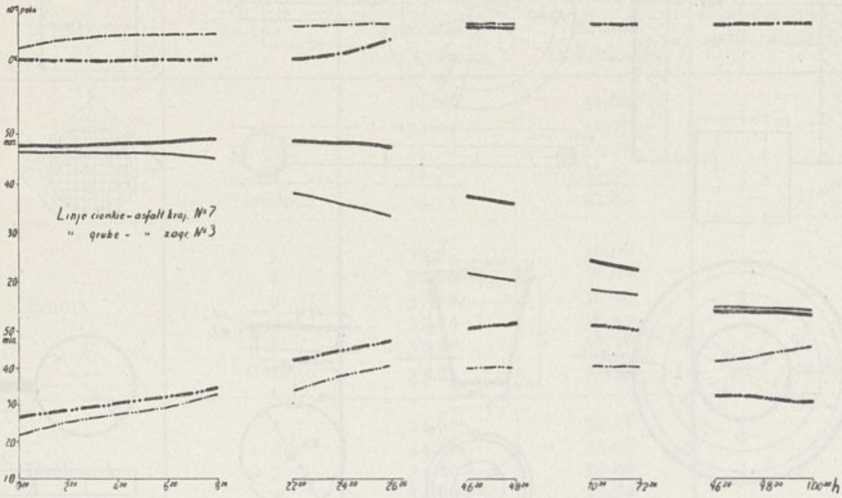
Bardzo ciekawie przedstawia się zachowanie różnych asfaltów wobec przedłużania czasu mieszania asfaltu z materjałem mineralnym.

Z wykresu na rycinie 17 widzimy, że brykiety sporządzone z mieszanek po różnym czasie wygrzewania zmieniają swe własności w różnym stopniu zależnie od rodzaju asfaltu. W danym wypadku niekorzystniej przedstawia się asfalt Nr. 7 (wyższe stopnie pęknięcia, niższa wytrzymałość plastyczna i krótszy czas zagłębiania się igły).

Na podstawie tego co powiedziano wyżej o wpływie czasu wygrzewania mieszanki, należy wnosić, że asfalt Nr. 7 wnika szybciej w materjał kamienny aniżeli asfalt Nr. 3

Warto jednak przytem zwrócić uwagę na fakt, że brykiety sporządzone z mieszanek w ostatnim okresie wygrzewania (96^{20} — 100^{20} *godz*) a więc po czasie, w którym destrukcyjne działanie temperatury na sam asfalt objawia się najsilniej, okazują w stosunku do rodzaju asfaltu odmienne wartości. Przy równych stopniach pęknięcia widzimy dla asfaltu Nr. 3 niższe wartości wytrzymałości plastycznej i krótszy czas zagłębiania się igły w stosunku do

do asfaltu Nr. 7, z czego wynikałoby, że ten ostatni zachowuje trwalej własności lepiszcza z biegiem czasu w podwyższonej temperaturze.



Rycina 17.

Stopień pęknięcia (—·), wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—··) w zależności od czasu wygrzewania mieszanki z asfaltem Nr. 7 (linje cienkie) i asfaltem Nr. 3 (linje grube).

Wapniak „Piechcin B" (tablica II) o grubości ziarna 900 — 4900 oczek/cm^2. Temperatura sporządzania mieszanki 150°. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm^2. Obciążenie przy przebijaniu zmienne: do początkowych 5 *kg* dodawano 5 *kg*/10 minut.

Wpływ czasu wygrzewania mieszanki zależnie od grubości ziarna wapniaka

Wpływ grubości ziarna z biegiem czasu wygrzewania mieszanki uwydatnia wykres na rycinie 18.

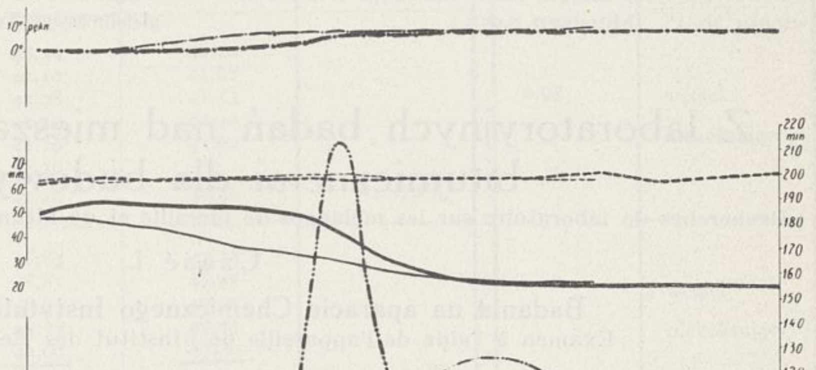
U brykietów o drobniejszem ziarnie widzimy szybszy: wzrost krzywej stopni pęknięcia i spadek krzywej wytrzymałości plastycznej. Ponieważ inne warunki, jak rodzaj asfaltu, temperatura i t. d. zachowano te same, więc głównym powodem zmian własności brykietów z biegiem czasu wygrzewania mieszanki musi być wnikanie asfaltu w wapniak.

Wpływ czasu wygrzewania mieszanki zależnie od temperatury.

Z wykresu na rycinie 19 widzimy, że wzrost temperatury działa na stopnie pęknięcia i wytrzymałość plastyczną podobnie jak spadek grubości ziarna materjału mineralnego (rycina 18). Z biegiem czasu wygrzewania mieszanki obserwujemy tem większe zmiany we własnościach brykietów im wyższe zmiany w samym asfalcie będą tu zachodziły oraz im wyższą zastosujemy temperaturę.

Wpływ czasu wygrzewania mieszanki zależnie od procentu asfaltu.

Zachowanie się brykietów w zależności od procentu asfaltu z biegiem czasu wygrzewania uwidocznia wykres na rycinie 20. Z biegu charakterystycznych krzywych widzimy że zjawisko niedoasfaltowania występuje tem szybciej im mniejszy jest procent asfaltu. Brykiety n. p. o 5% asfaltu już od samego początku okazują własności niedoasfaltowania, a najpóźniej to zjawisko występuje u brykietów o największym proc. asfaltu, w danym wypadku 10%.

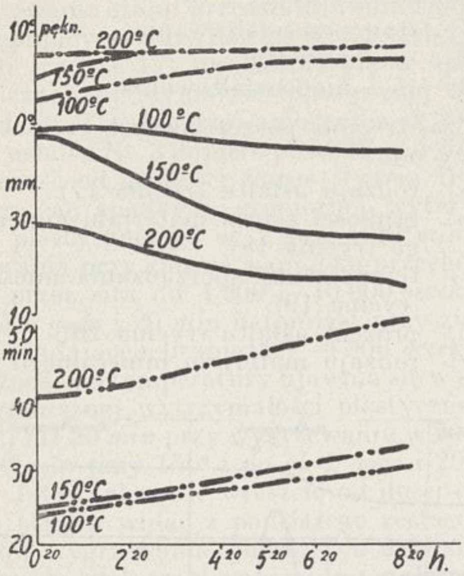


Rycina 18.

Stopień pęknięcia (—·), wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—··) w zależności od czasu wygrzewania mieszanki o grubości ziarna 900 — 4900 oczek/cm^3 (linje grube) i 4900 — 10000 oczek/cm^2 (linje cienkie).

Wapniak „Piechcin N" (tablica II). Asfalt Nr. 7 (tablica III) w ilości 7,5%: Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm^2. Wysokość brykietów (w *mm* skali 4,7 : 1) — —. Obciążenie przy przebijaniu stałe: 20 *kg*.

Różny procent asfaltu wpływa, jak widzimy, w ogólnym zarysie podobnie do rodzaju asfaltu (rycina 17), grubości ziarna materjału mi-



Rycina 19.

Stopień pęknięcia (—·). wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—··) w zależności od czasu wygrzewania mieszanki w temp. 100°, 150° i 200° C.

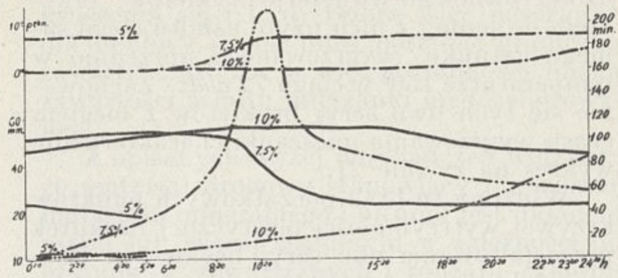
Wapniak „Piechcin B" (tablica II) o grubości ziarna 900 — 4900 oczek/cm^2. Asfalt Nr. 9 (tablica III) w ilości 10%. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm^2. Obciążenie przy przebijaniu zmienne: do początkowych 5 *kg* dodawano 5 *kg*/10 minut.

neralnego (rycina 18), i temperatury (rycina 19).

Wykres na rycinie 20 potwierdza nadto wniosek, że w warunkach prowadzonych doświadczeń nad wpływem czasu wygrzewania, główną rolę w wzroście stopni pęknięcia i spadku wytrzymałości plastycznej odgrywa wnikanie asfaltu w wapniak, a nie jego psucie się. Mieszanka bowiem z 10% asfaltu po 8^{20} *godz* wygrzewania, nie tylko że nie daje spadku wytrzymałości plastycznej, jak to widzimy przy 7,5% asfaltu, lecz nawet wzrost przy tych samych warunkach wygrzewania.

Wpływ czasu wygrzewania mieszanki zależnie od rodzaju materjału mineralnego.

Poza wyżej wymienionemi czynnikami (rodzaj asfaltu, grubość ziarna materjału mineralnego, temperatura i proc. asfaltu) wpływ na zmianę własności brykietów z biegiem czasu wygrzewania będzie mieć jeszcze rodzaj materjału mineralnego. Badań w tym kierunku

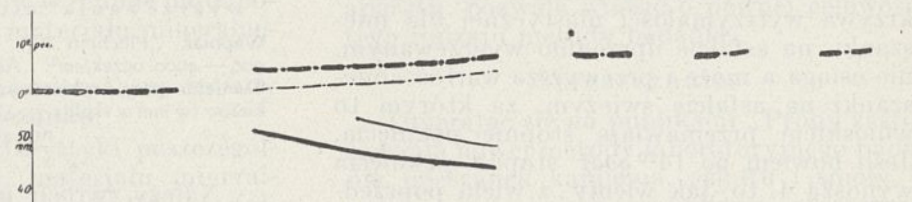


Rycina 20.

Stopień pęknięcia (—·), wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—··) w zależności od czasu wygrzewania mieszanki przy 5, 7,5 i 10% asfaltu Nr. 7 (tablica III).

Wapniak „Piechcin N" (tablica II) o grubości ziarna 900—4900 oczek/cm^2. Temperatura wygrzewania mięszanki 150°. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm^2. Obciążenie przy przebijaniu stałe: 20 *kg*.

jeszcze nie ukończono. Z dotychczasowych danych wynika, ze zjawisko niedoasfaltowania występuje tem prędzej im materjał jest bardziej nasiąkliwy.



Rycina 21.

Stopień pęknięcia (—·), wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—··) w zależności od czasu wygrzewania mieszanki z asfaltem świeżym (linje cienkie) i uprzednio wygrzewnym w temperaturze 150° w ciągu 72 godzin (linje grube).

Wapniak „Piechcin N" (tablica II) o grubości ziarna 900 — 4900 oczek/cm^2. Asfalt Nr. 7 (tablica III) w ilości 9%. Temperatura wygrzewania mieszanki 150°. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm^2. Obciążenie przy przebijaniu zmienne: do początkowych 20 *kg* dodawano 5 *kg*/30 minut, jednak nie ponad 30 *kg*.

Wpływ czasu wygrzewania asfaltu.

Dla potwierdzenia wniosku, że głównym powodem zmian, zachodzących w mieszankach z biegiem czasu wygrzewania (ryciny 15 — 20) jest wnikanie asfaltu w materjał kamienny oraz dla przekonania się w jakim stopniu w tem współdziałają zmiany zachodzące w tym czasie w samym asfalcie sporządzono równolegle dwie serje brykietów, przyczem do jednej z nich użyto asfaltu (tego samego gatunku) wygrzewanego uprzednio w temperaturze 150° w ciągu 72 *godz.* Zachowanie się tych dwu seryj brykietów z biegiem czasu wygrzewania mieszanki charakteryzuje wykres na rycinie 21.

Widzimy tu brak początkowych punktów krzywej wytrzymałości plastycznej naskutek przeasfaltowania obu seryj brykietów. Podczas dalszego wygrzewania, odnośnie do stopni pęknięcia i wytrzymałości plastycznej, niekorzystniej przedstawiają się brykiety na asfalcie uprzednio wygrzewanym, natomiast lepiej odnośnie do czasu zagłębiania się igły. Jednakże i tutaj widoczne jest, że głównym powodem zmian z biegiem czasu jest wnikanie asfaltu w wapniak. Pozatem należy zwrócić uwagę, że asfalt użyty w tem doświadczeniu był wygrzewany w ciągu 72 *godz*, podczas gdy w całym szeregu wyżej opisanych wykresów zjawisko niedoasfaltowania występowało znacznie wcześniej. Nadto nie wiadomo również czy w interwale 6^{20} — 14^{20} *godz* czasu wygrzewania (kiedy brykietów nie badano) krzywa wytrzymałości plastycznej dla mieszanki, na asfalcie uprzednio wygrzewanym, nie osiąga a może i przewyższa wartości mieszanki na asfalcie świeżym, za którym to wnioskiem przemawiają stopnie pęknięcia. Jeśli bowiem po 14^{20} *godz* stopnie pęknięcia wynoszą 4, to, jak wiemy z wielu poprzednich doświadczeń, przy spadku ich do 0, wartość krzywej wytrzymałości plastycznej silnie wzrasta.

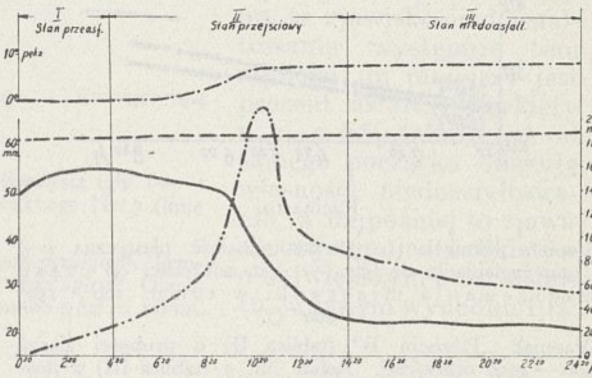
Ogólne uwagi do wpływu czasu wygrzewania mieszanki.

Na wykresach, dających graficzny obraz zmian, zachodzących w brykietach z biegiem czasu wygrzewania, dają się odróżnić, pomijając zmiany zachodzące w samym asfalcie, trzy stany charakteryzujące ilościowy stosunek asfaltu, jako lepiszcza, do materjału mineralnego (ryciny 22 i 23):

1) stan przeasfaltowania,
2) ,, pośredni,
3) ,, niedoasfaltowania.

Czas trwania poszczególnych tych stanów zależy od:

a) rodzaju asfaltu (rycina 17),
b) grubości ziarna materjału mineralnego (rycina 18),
c) temperatury sporządzania mieszanki (rycina 19),
d) procent asfaltu (rycina 20),
e) rodzaju materjału mineralnego.

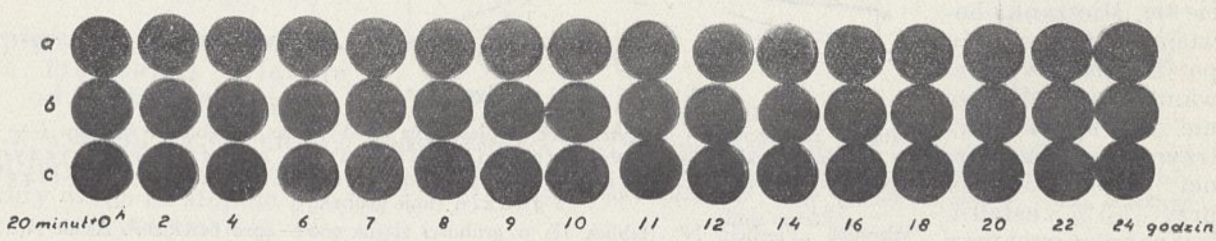


Rycina 22.

Stopień pęknięcia (—·), wytrzymałość plastyczna (—), i czas zagłębiania się igły (—··) w zależności od czasu wygrzewania mieszanki w temp. 150°.

Wapniak „Piechcin N" (tablica II) o grubości ziarna 900 — 4900 oczek/cm^2. Asfalt „Nr. 7" w ilości 7,5%. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm^2. Wysokość brykietów (w *mm* w skali 4,7 : 1) — —. Obciążenie przy przebijaniu stałe 20 *kg*.

Należy zwrócić uwagę na to, że szybkość wnikania asfaltu w wapniak, przy zachowaniu innych warunków jako stałe, z biegiem czasu maleje (rycina 20), co objawia się łagodniejszym wzrostem krzywej stopni pękania i spadkiem krzywej granicy wytrzymałości plastycznej czyli mieszanka wygrzewana przedstawia układ bardziej stabilny, a zatem ulegający mniejszym zmianom z biegiem czasu. Nadto z biegiem czasu wygrzewania



Rycina 23.

Widok brykietów po badaniu na aparacie Ch. I. B. (do ryciny 22).

mieszanek brykiety, o odpowiedniej ilości asfaltu, posiadają większą twardość.

Wpływ powyższych czynników (a — d) na czas trwania stanu przeasfaltowania znajduje następujący wyraz: Zależność od rodzaju asfaltu (rycina 17) uwydatnia się w spadku granicznej wytrzymałości plastycznej dla asfaltu Nr. 7 po wygrzewaniu przez *ok* 20 *min* a dla asfaltu Nr. 3 dopiero po *ok* 26 *godz* 20 *min*. Zależność od grubości ziarna (rycina 18) zaznacza się spadkiem granicznej wytrzymałości plastycznej po *ok* 2 *godz* i 20 *min* wygrzewania przy ziarnie wapniaka przechodzącem przez sita od 4 900 — 10 000 *oczek/cm*², po *ok* 6 *godz* i 20 *min* natomiast przy ziarnie odpowiadającem liczbie 900—4 900 *oczek/cm*². Zależność od temperatury ujawnia się w spadku granicznej wytrzymałości plastycznej po mniej niż 20 *min* przy wygrzewaniu w 200° po *ok* 20 *min* przy 150° i po *ok* 2 *godz* i 20 *min* przy 100°. Zależność wreszcie od ilości dodanego asfaltu widać z poniższego zestawienia czasów wygrzewania, po których daje się zauważyć spadek granicznej wytrzymałości plastycznej przy mieszankach o różnym dodatku asfaltu:

Asfaltu:	5;	6,25;	7,5;	9,0;	10,0;	11, %
Spadek po:	0 *h* 20';	3 *h* 20';	7 *h* 20';	14 *h* 20';	18 *h* 20';	48 *h* 20'

Zalety i wady metody badania na aparacie Ch. I. B.

Do zalet należy zaliczyć:

1) zgodność wyników w rejonie najodpowiedniejszego stosunku materjału mineralnego i lepiszcza,

2) wielką czułość na nieznaczne zmiany wyżej wymienionego stosunku,

3) możność charakterystyki poszczególnych rodzajów asfaltów, materjału mineralnego i mieszanek w normalnych lub specjalnych warunkach,

4) możność określania zmian, w mieszance z materjału mineralnego i lepiszcza, zachodzących z biegiem czasu, pod wpływem zmian temperatury, czynników atmosferycznych i t. p.

Wadą natomiast omawianej metody jest konieczność stosowania odpowiednio miałkiego ziarna w stosunku do grubości igły, nieregularności przy wyznaczaniu wytrzymałości plastycznej u brykietów niedoasfaltowanych, oraz analogicznie w czasie zagłębiania się igły, przyczem nadto błąd czasu jest tem większy im dłużej trwa przebijanie.

Wnioski.

Obok jakościowego doboru składników jest odpowiedni ich stosunek ilościowy jedną z ważniejszych cech mieszanek mineralno-bitumicznych. Dopełniania tego warunku domagają się wymogi dzisiejszego ruchu. Droga przy pewnej elastyczności winna być odpowiednio twarda. Zbyt duża ilość lepiszcza powoduje powstawanie gniazd asfaltowych w następstwie czego jezdnia okazuje skłonność do usuwania się pod wpływem obciążenia, tworzenia fal, zagłębień kół ciężkich pojazdów i t. d. Mieszanka natomiast niedoasfaltowana daje drogę skłonną do pękania, kruszenia się i t. d. Dobra więc mieszanka dla budowy jezdni musi posiadać graniczną zawartość asfaltu, a więc stosunkowo bliską zawartości asfaltu mieszanki niedoasfaltowanej.

Z opisanych wyżej doświadczeń widzimy, że materjał drogowy stanowiący mieszaninę materjału mineralnego i bitumu jest układem mniej lub więcej stabilnym w zależności od czynników zewnętrznych i rodzaju składników.

Zaobserwowane na aparacie Chemicznego Instytutu Badawczego zmiany własności mieszanek z biegiem czasu wygrzewania w pracy laboratoryjnej mają zapewne analogję i na drogach, tylko w czasie odpowiednio dłuższym. Wynikałoby z tego, że mieszanki z materjału mniej nasiąkliwego i słabiej weń wnikającego lepiszcza będą na drogach, pod wpływem działania wyższych temperatur, przedstawiać układ bardziej stabilny. Cały szereg, wyżej opisanych czynników, stanowiących o wartości mieszanek lub na nie wpływających a dających się określić przy pomocy omawianego aparatu, pozwala wnosić o pewnej celowości tego rodzaju metody badania.

Streszczenie.

Opierając się na publikacji ,,Próby zastosowania nowej metody laboratoryjnego badania mieszanek kamienia, asfaltu i smoły''[1]) autor opisuje świeżo szczegółowo opracowaną metodykę pracy na aparacie Chemicznego Instytutu Badawczego)[2], dającą dokładniejsze i łatwiejsze do reprodukcji wyniki. Do charakterystyki brykietów oprócz krzywej wytrzymałości plastycznej wprowadzono krzywą stopni pękania i czasu zagłębiania się igły, co pozwala na dokładniejszą analizę oraz rozszerza stosowalność aparatu i na mieszanki przeasfaltowane. W części doświadczalnej przy pomocy wykresów i tablic podano wyniki przeprowadzonych badań nad własnościami brykietów w zależności od: 1) ilości dodanego asfaltu (rycina 8), 2) grubości ziarna materjału mineralnego (rycina 10), 3) ciśnienia przy brykietowaniu (ryciny 11, 12 i 13), 4) temperatury i czasu przy mieszaniu materjału mineralnego z lepiszczem (rycina 14

[1]) L. Wasilewski i M. Mączyński, Przemysł Chem. **15**. 124 i 137 (1931).

[2]) Zgłoszono do patentu.

i 15), 5) rodzaju asfaltu (rycina 16), 6) czasu wygrzewania mieszanki wapniaka z asfaltem w zależności od a) rodzaju asfaltu (rycina 10), b) grubości ziarna (rycina 11), c) temperatury (rycina 12), d) procentu asfaltu (rycina 20), e) uprzedniego wygrzewania asfaltu (rycina 21). Nadto podano ogólną charakterystykę zachowania się krzywej wytrzymałości plastycznej w zależności od stosunku ilościowego asfaltu do materjału mineralnego t. j. w stanie przeasfaltowania, pośrednim i w stanie niedoasfaltowania. Wkońcu ujęto krytycznie zalety i wady omawianej metody badania. Jako zalety wymieniono: 1) zgodność wyników w rejonie najodpowiedniejszego stosunku materjału mineralnego i lepiszcza, 2) wielką czułość na nieznaczne zmiany wyżej wymienionego stosunku, 3) możność charakterystyki poszczególnych rodzajów asfaltów, materjału mineralnego i mieszanek w normalnych lub specjalnych warunkach, 4) możność określania zmian zachodzących w mieszance z materjału mineralnego i lepiszcza z biegiem czasu, pod wpływem zmian temperatury i t. p., a jako wady: konieczność stosowania odpowiednio miałkiego ziarna w stosunku do grubości igły, nieregularności przy wyznaczaniu wytrzymałości plastycznej u brykietów niedoasfaltowanych, oraz podobne w czasie zagłębiania się igły, przyczem nadto błąd czasu jest tem większy, im dłużej trwa przebijanie.

We wnioskach podniesiono że 1) zmiany własności mieszanek zaobserwowane w pracy laboratoryjnej z biegiem czasu wygrzewania, zachodzą przypuszczalnie i na drogach tylko w czasie odpowiednio dłuższym, 2) że zdaje się istnieć możliwość oddania usług przez stosowanie opisanej metody badań mieszanek mineralno-bitumicznych dla celów praktycznych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Laboratoriumsmässige Untersuchungen von Mineral-Bitumengemischen für Strassenbauzwecke. Teil I. Untersuchungen mit Hilfe eines Apparates des Chemischen Forschungsinstitutes (Warschau).

Auf Grund der Arbeit: „Versuche der Anwendung einer neuen laboratoriellen Prüfungsmethode von Gestein-Asphalt-und. Teermischungen"[1]) beschreibt der Verfasser eine von neuem ausführlich bearbeitete Versuchsmethode, mittels eines im Chemischen Forschungsinstitut ausgeführten Apparates[1]), welche zu weit genaueren und leichter zu reproduzierenden Ergebnissen führt. Zur Charakterisierung der Brikette wurde ausser der Kurve der plastischen Festigkeit (in einer Skala von 4,7 : 1 in *mm)* auch eine Sprengungkurve (in Graden) und endlich die Kurve des Eindringens der Nadel mit der Zeit (in Minuten) eingeführt, was genauere Folgerungen zu ziehen gestattet und gleichzeitig die Anwendbarkeit des Apparates auch auf solche Mischungen ausdehnt, die einen Ueberschuss an Asphalt enthalten.

Als Ergebniss der Versuche wird graphisch und tabellarisch dargestelt welche Änderung die Briketteigenschaften erfahren bei Änderungen von: 1) Asphaltprozent (Abb. 8), 2) Korngrösse des Mineralmaterials (Abb. 10), 3) Brikettierungsdruck (Abb. 11, 12 und 13), 4) Temperatur und Zeit beim Mischen des Materials mit dem Bitumen (Abb. 14 und 15), 5) der Art des Asphalts (Tafel 4 und Abb. 16), 6) der Vorwärmungszeit der Mischung in Abhängigkeit von: a) der Art des Asphalt (Abb. 17), b) der Feinheit der Mineralteile (Abb. 18), c) der Temperatur (Abb. 19), d) dem prozentuellen Zusatz des Asphalts (Abb. 20), e) einem etwaigen Vorwärmen des Asphalts (Abb. 21). Ausserdem wird die allgemeine Charakteristik der Kurve der plastischen Festigkeit in Abhängigkeit von der Asphaltmenge (d. h.: bei Ueberschuss, im Zwischenstadium und bei Mangel an Asphalt) angegeben. Schliesslich werden die Vorzüge und Nachteile der besprochenen Methode kritisch zusammengefasst. Vorzüge sind: 1) die Uebereinstimmung der Ergebnisse im Bezirk der vorteilhaftesten Mischungsverhältnisse von Bitumen und Mineralmaterial, 2) die grosse Empfindlichkeit gegenüber geringen Abänderungen des oben genannten Verhältnisses, 3) die Möglichkeit einer Charakteristik der einzelnen Asphaltarten sowie des Mineralmaterials und der Mischungen derselben bei normalen und speziellen Bedingungen, 4) die Möglichkeit, Veränderungen, die in solchen Mischungen unter dem Einflusse von Temperaturänderungen u. s. w. im Laufe der Zeit stattfinden zu kennzeichen. Als Mängel sind zu nennen: die Notwendigkeit, ein Mineralmaterial zu verwenden, dessen Feinheit der Nadeldicke entspricht, des weiteren: Unregelmässigkeiten bei der Bestimmung der plastischen Festigkeit sowie der Eindringungszeit der Nadel bei asphaltarmen Briketten, wobei der Zeitfehler desto grösser ist je länger das Eindringen dauert. Allgemein ist zu sagen: 1) die Änderungen in den Eingeschaften der Mischungen mit der Dauer der Erwärmung wie sie in Laboratoriumsversuchen beobachtet wurden finden vermutlich auch in den Strassen, in einer antsprechend längeren Zeitspanne, statt. 2) die beschriebene Untersuchungsmethode von Mineralbitumenmischungen könnte auch für praktische Zwecke von Interesse sein.

[1]) L. Wasilewski und M. Mączyński, Przemysł Chem. **15**, 124 und 137 (1931).

[1]) Zum Patent angemeldet.

Z XIV Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Polskich w Poznaniu

SEKCJA CHEMJI

Le XIV-e Congrès des Médecins et Naturalistes Polonais à Poznań. Section de Chimie.

W dniach od 11 do 15 września r. b. odbył się w Poznaniu bardzo liczny Zjazd Lekarzy i Przyrodników Polskich z kolei XIV-ty, który zgromadził do 3000 uczestników. Śród 35 Sekcyj działała jako 3-cia Sekcja Chemji, obesłana tym razem szczególnie licznie, jak na tego rodzaju zjazd chemików w łonie ogólnoprzyrodniczego zjazdu: na nadesłanych ogółem 37 referatów z zakresu chemji przypadło na pozamiejscowych 19 a to z Krakowa, Warszawy i Wilna. Obrady naszej Sekcji odbywały się w sali wykładowej Zakładu Chemji Fizycznej Uniwersytetu Poznańskiego w niewykończonym jeszcze gmachu przy ul. Grunwaldzkiej 14. Gospodarzem Sekcji był prof. dr. A. Gałecki, sekretarzował mgr. J. Neterowicz. Przewodniczyli obradom kolejno: prof. K. Sławiński (Wilno), prof. dr. M. Centnerszwer (Warszawa), prof. dr. J. Zawadzki (Warszawa), prof. dr. St. J. Przyłęcki (Warszawa), prof. dr. J. Kozak (Kraków) i prof. dr. B. Kamieński (Kraków).

Zainaugurowała Sekcja swe obrady jednomyślnem uchwaleniem przedstawionego i umotywowanego przez prof. K. Sławińskiego wniosku treści następującej:

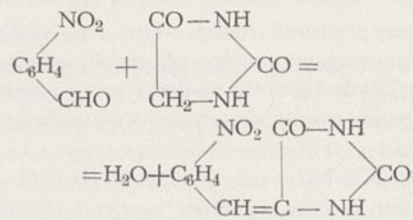
„W roku 1938 przypada setna rocznica zgonu Jędrzeja Śniadeckiego, twórcy *Teorji Jestestw Organicznych*, autora pierwszego polskiego podręcznika chemji, jednego z najpotężniejszych umysłów początku dziewiętnastego wieku. Po świetnym okresie Komisji Edukacji Narodowej z chwilą utraty niepodległości, gasły jedno po drugiem ogniska nauki naszej i twórcza myśl polska musiała szukać obcych warsztatów pracy, skąd prawie nigdy nie wracała od swego źródła i ginęła dla nauki polskiej. Po odzyskaniu niepodległości staramy się wydobyć nasz dorobek naukowy z pyłu stuletniej niewoli i w związku z tem święcimy rocznice i składamy hołd bojownikom o naukę polską. Wobec wyjątkowych zasług Jędrzeja Śniadeckiego, w celu należytego przygotowania obchodu, po porozumieniu się z Zarządem Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Prezydjum Sekcji Chemicznej XIV. Zjazdu Lekarzy i Przyrodników Polskich w imieniu III-go Zjazdu Chemików, który delegował prof. Józefa Zawadzkiego i prof. Kazimierza Sławińskiego, aby na XIV Zjeździe Lekarzy i Przyrodników Polskich podjąć sprawę obchodu setnej rocznicy śmierci Jędrzeja Śniadeckiego, zgłaszamy wniosek, aby XIV Zjazd Lekarzy i Przyrodników Polskich zechciał wybrać Komisję, która łącznie z Komisją III-go Zjazdu Chemików, po porozumieniu się z zarządami towarzystw lekarskich, przyrodniczych, farmaceutycznych i weterynaryjnych powołałaby *Komitet ku uczczeniu zasług Jędrzeja Śniadeckiego* i zleciła mu zorganizowanie obchodu w roku 1938".

* * *

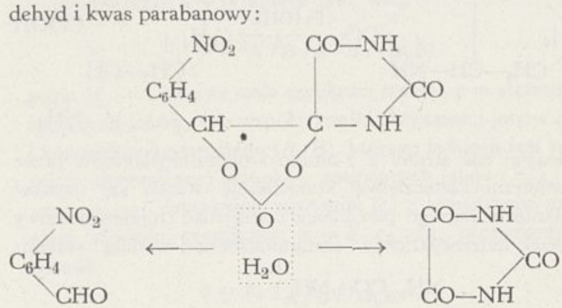
Następnie wygłosili kolejno referaty:

1. **J. Kozak i L. Musiał** (Kraków): *O kondensacji hydantoiny z o-nitrobenzaldehydem.*

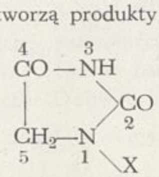
Kondensując hydantoinę z o-nitrobenzaldehydem w temperaturze 120° przy użyciu odwodnionego chlorku cynku, jako środka kondensacyjnego, otrzymali autorzy 2-nitro-1-benzalohydantoinę (słupki prawie bezbarwne o p. t. 278° — 280° z rozkładem) w myśl reakcji:



Budowę cząsteczkową tego związku udowodniono, rozkładając wytworzony ozonid zapomocą wody, przy czem jako produkty rozkładu ozonidu powstają dwa ciała: o-nitrobenzaldehyd i kwas parabanowy:

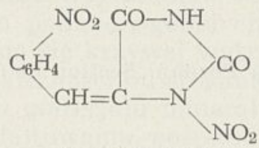


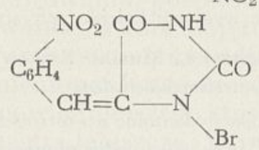
Autorzy poddawali 2-nitro-1-benzalohydantoinę nitrowaniu, bromowaniu i chlorowaniu i otrzymali jej pochodne: nitrową (żółte słupki o p. t. 224° — 226° z rozkładem), bromową (długie, żółte słupki i igły o p. t. 247° — 248°) oraz dwuchlorową (słupki bezbarwne o p. t. 180° — 182° z rozkładem). Obecność kwasu o-nitrobenzoesowego w produktach utleniania wszystkich trzech wymienionych pochodnych dowodzi, że podstawniki NO_2, Br i Cl wstępują we wspomnianych wyżej przemianach 2-nitro-1-benzalohydantoiny w układ hydantoiny, nie zaś w rdzeń benzenowy tego związku. Opierając się na wynikach dawniejszych prac, stwierdzających, że zarówno sama hydantoina, jak i jej pochodne 5,5-dwumetylowe i dwufenylowe tworzą produkty jednopodstawne typu:

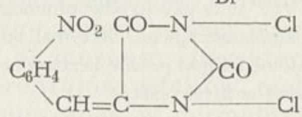


przyjmują autorzy dla produktu nitrowania 2-nitro-1-benzalohydantoiny wzór 2-nitro-1-benzalo-1'-nitrohydantoiny, ozna-

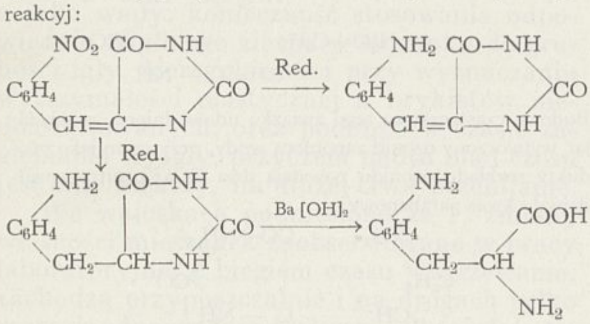
czony jako I. Dla związku, tworzącego się przy bromowaniu, ustalają wzór 2-nitro-1-benzalo-1'-bromohydantoiny, oznaczony jako II. Co do połączenia wreszcie, które otrzymuje się chlorując wspomniany wyżej zwiazek pierwotny, autorzy określają je jako 2-nitro-1-benzalo-1'-3'-dwuchlorohydantoinę wzór III):

I 

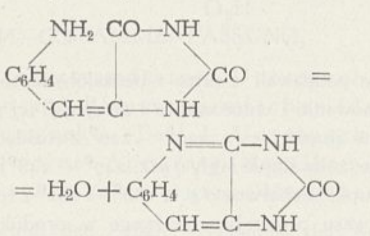
II 

III 

Autorzy poddawali redukcji 2-nitro-1-benzalohydantoinę i starali się otrzymać 2-amino-1-benzalohydantoinę względnie -benzylohydantoinę, aby z jednej strony z 2-amino-1-benzylohydantoiny przejść do 2-amino-1-fenyloalaniny w myśl reakcyj:



z drugiej zaś strony z 2-amino-1-benzalohydantoiny przez wewnętrznocząsteczkową kondensację starali się uzyskać zamknięcie nowego pierścienia i otrzymać trójpierścieniowy związek heterocykliczny chinimidazolinon według reakcji:

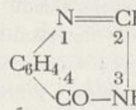
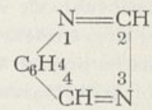
 IV

Mimo stosowania rozmaitych czynników redukcyjnych nie udało się autorom otrzymać pośrednich produktów redukcji; dopiero przy użyciu tak silnego środka redukcyjnego, jakim jest stężony roztwór kwasu jodowodorowego, autorzy uzyskali od razu zamknięcie pierścienia wewnętrznego i otrzymali wspomniany wyżej chinimidazolinon (wzór IV, białe słupki o p. t. $348^0 - 349^0$).

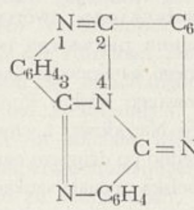
2. **J. Kozak i A. Kalmus.** (Kraków): *O trójcyklochinazolinie.*

Ogrzewając o-aminobenzaldehyd z różnemi związkami, jak bezwodnym chlorkiem cynku, chlorowodorkiem estru etylowego glikokolu, z hydantoiną, a zwłaszcza z salmjakiem do temperatury 230^0, autorzy otrzymali substancję barwy żółtej, krystalizującą w słupkach, o p. t. $308^0 - 310^0$, o wzorze cząsteczkowym $C_{21}H_{12}N_4$.

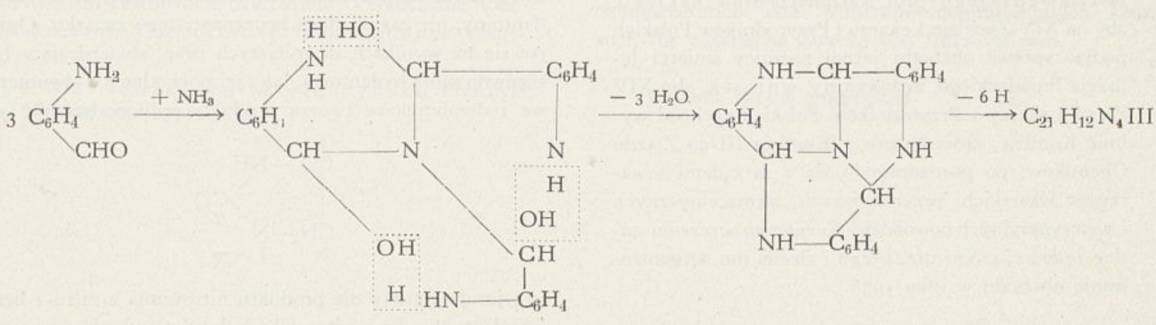
Tworzenie się 4-oksychinazoliny (I) przy utlenianiu tego zwiazku dowodzi, że musi on zawierać w swej czasteczce układ heterocykliczny chinazolinowy (II):

I  II 

Na podstawie własności fizycznych i chemicznych wspomnianego wyżej produktu kondensacji o-aminobenzaldehydu z chlorkiem amonu, a zwłaszcza jego odporności na działanie środków acetylujących i redukujących, oraz przemiany w pochodne trój- i sześciopodstawne, przyjmują autorzy, że jest to wielordzeniowe połączenie o układzie cząsteczkowym, złożonym z symetrycznie skondensowanych trzech rdzeni chinazolinowych, trójcyklochinazolina (III):

III 

Tworzenie się trójcyklochinazoliny z o-aminobenzaldehydu i chlorku amonu w wyższej temperaturze można w ten sposób wytłomaczyć, że amonjak powstały z rozkładu chlorku amonu wiąże najpierw trzy cząsteczki o-aminobenzaldehydu na bardzo nietrwałę połączenie trójamino-trójoksy-trójbenzylaminę, która pod działaniem chlorowodoru zaraz odszczepia trzy cząsteczki wody i daje trójcyklochinazolinę, przy czem produkty rozkładu o-aminobenzaldehydu, bądź tlen powietrza, odbierają produktowi kondensacji 6 atomów wodoru. Reakcja zachodzi prawdopodobnie według równania:



Poddając trójcyklochinazolinę nitrowaniu, chlorowaniu i sulfonowaniu, autorzy otrzymali pochodne: trójnitrową $C_{21}H_9N_4(NO_2)_3$ żółto-czerwone słupki o temperaturze rozkładu powyżej 360°, sześcionitrową $C_{21}H_6N_4(NO_2)_6$, pomarańczowe słupki o temperaturze rozkładu powyżej 400°, trójchlorową $C_{21}H_9N_4Cl_3$ żółte słupki o p. t. 344° — 346°, trójchloro-trójnitrową $C_{21}H_6N_4Cl_3(NO_2)_3$ czerwone tabliczki o temperaturze rozkładu powyżej 400°, wreszcie kwas sześciosulfonowy, którego sól barowa $C_{21}H_6N_4[(SO_3)_2Ba]_3$ krystalizuje w brunatnych tabliczkach.

3. **K. Sławiński i L. Kamiński.** (Wilno): *O zastosowaniu metody Friedela i Craftsa do syntezowania związków bornyloaromatycznych.*

Zapomocą reakcji Friedela i Craftsa otrzymali autorzy bornylopochodne benzenu, toluenu i cymolu, przy czem stwierdzili, że reakcja przebiega znacznie lepiej pod ciśnieniem zmniejszonem. Z produktów kondensacji toluenu autorzy wyosobnili dwa izomerony i zapomocą utlenienia kwasem azotowym ustalili ich budowę, jako związków orto i meta. Orto- i metatolueny zostały znitrowane i otrzymane pochodne nitrowe, następnie zredukowane na odpowiednie aminy.

4. **K. Smoleński.** (Warszawa): *Chemja związków pektynowych.*

Skład i budowa związków pektynowych zostały poznane w ostatnich latach dwudziestu dzięki badaniom M. R. Suarez'a, Th. v. Fellenberg'a, F. Ehrlich'a i K. Smoleńskiego. Sposób otrzymania możliwie mało zmienionych związków pektynowych polega na tem, iż miąższ roślinny, uprzednio wyługowany ciepłą woda, ewentualnie alkoholem i eterem, poddaje się gotowaniu z wodą słabo zakwaszoną. W wyciągu wodnym zawarte są dwa rodzaje substancyj: 1) dająca się strącić 75%-owym alkoholem właściwa substancja pektynowa (silnie prawoskrętna) i 2) pozostający w roztworze lewoskrętny „araban" $(C_5H_{10}O_5)_n$. W skład wielce złożonej cząsteczki właściwej substancji pektynowej wchodza, jako ostateczne produkty hydrolizy: kwas d-galakturonowy, alkohol metylowy, kwas octowy, l-arabinoza, i d-galaktoza. Podstawę substancji pektynowej tworzy: sól wapniowo-magnezowa polimeru estru metylowego kwasu acetylo-dwugalakturonowego:

$$[(C_5H_7O_4 . COOCH_3) . (C_5H_6O_3 . O . COCH_3 . COOMe)]\ n.$$

Resztka estru metylowego kwasu galakturonowego — Resztka soli kwasu acetylogalakturonowego

Ta podstawowa substancja złączona jest z arabanem i galaktanem, których (arabinozy, galaktozy) przypada po jednej cząsteczce na cząsteczkę kwasu dwugalakturonowego.

Przez hydrolizę alkaljową substancji pektynowej zostaje oderwany CH_3OH i kwas octowy i powstaje kwas pektynowy. Ten przez hydrolizę kwasową zostaje pozbawiony grup arabanowych i galaktanowych i daje kwas poligalakturonowy: $(C_6H_8O_6)_n$, w którym liczba cząsteczek n wynosi osiem (według oznaczeń ciężaru cząsteczkowego octanów i azotanów kwasu poligalakturonowego). Przez energiczną hydrolizę kwasową kwasu poligalakturonowego otrzymuje się kwas d-galakturonowy $C_6H_{10}O_7$.

Substancja pektynowa i kwas poligalakturonowy są koloidami hydrofilnemi (lepkość roztworów, napięcie powierzchniowe, koagulacja).

W ostatnich kilku latach autor wraz ze współpracownikami zbadał: pochodne kwasu poligalakturonowego (dwuoctan, dwuazotan) i kwasu d-galakturonowego (metylogalakturonid i jego ester metylowy, izomery α i β), produkty redukcji kwasu galakturonowego (kwas l-galaktonowy) i metylogalakturonidu (metylogalaktozyd).

W dyskusji zabierali głos: St. Glixelli, L. Kamieński, T. Chrząszcz, J. Suszko.

5. **Z. Leyko i St. Okuszko.** (Warszawa): *Wpływ temperatury na fizykochemiczne własności mleka.*

Autorzy zbadali własności mleka surowego, nisko i wysokopasteryzowanego, homogenizowanego, gotowanego i sterylizowanego, oraz przeprowadzili doświadczenia nad wpływem temperatury pasteryzowania na punkt krzepnięcia mleka. Dotychczasowe badania wykazały, że mleko niskopasteryzowane różni się znacznie od mleka surowego punktem krzepnięcia. Dalsze badania w toku.

6. **E. Bekier.** (Wilno): *Teorja Brönsteda w kinetyce chemicznej.*

W celu wyjaśnienia anomalij, występujących w reakcjach jonowych jako t. zw. „efekt solny" J. N. Brönsted w swej teorji o kinetyce chemicznej zakłada, że mechanizm reakcji polega na szeregu pośrednich nietrwałych kompleksów. Szybkość tworzenia się najbardziej nietrwałego kompleksu t. zw. „kompleksu krytycznego" warunkuje szybkość reakcji. Wprowadzając w miejsce stężeń c pojęcie aktywności a ($a = cf$) Brönsted (Z. ph. Chem. **102**, 169 (1922) i **115**, 337 (1925) wyprowadza na szybkość reakcji dwucząsteczkowej: A + + B ⟶ (A, B) ⟶ produkty taki wzór:

$$h = k_0\ c_A\ c_B\ f_A\ f_B\ / f_{(A,B)} \quad \ldots \quad (1)$$

gdzie k_0 = właściwa stała szybkości reakcji, c = stężenia reagujących jonów, f = współczynniki aktywności jonów A i B i kompleksu krytycznego (A, B). którego ładunek jest równy sumie algebraicznej ładunków reagujących jonów: $z_{(A,B)} = z_A + z_B$. Zestawiając równanie (1) z klasycznem równaniem kinetyki chemicznej $h = k . c_A . c_B$, otrzymamy zależność:

$$k = k_0\ f_A\ f_B\ / f_{(A,B)} \quad \ldots \quad (2)$$

Kinetyczny współczynnik aktywności $F = f_A f_B / f_{(A,B)}$ jest wprowadzony jako korekcja do równania kinetyki klasycznej i jest wyrazem zmiany szybkości powodowanej zmianą charakteru środowiska. Zmiany te mogą być wywołane przez zmianę stężenia reagentów względnie przez dodanie chemicznie obojętnej substancji.

Teorja powyższa może być wypróbowana przez porównanie obserwacji nad zachowaniem się współczynnika F w zależności od stężenia z danemi wyliczonemi na podstawie elektrostatycznej teorji Debye'a i Hückel'a (Phys. Z. **24**, 185, 334 (1923); **25**, 97 (1924); E. Hückel, Ergebnisse exakt. Naturwissenschaften, **3**, 199 (1924) dla elektrolitów mocnych. Na podstawie tej teorji dla wody, jako rozczynnika i temperatury 25° otrzymujemy następujący wyraz na współczynnik aktywności jonu dla roztworów bardzo rozcieńczonych, jako t. zw. prawo graniczne Debye'a i Hückel'a:

$$\log f_i = -0{,}5\ z_i^2 \sqrt{\mu} \quad \ldots \quad (3)$$

gdzie f_i oznacza współczynnik aktywności jonu, z_i — wartościowość jonu, zaś μ — całkowite stężenie jonowe, obliczo-

ne przy uwzględnieniu wszystkich obecnych w roztworze jonów: $\mu = \frac{1}{2} c_0 \Sigma n z_i$, gdzie znów c_0 oznacza stężenie poszczególnych elektrolitów, n — liczbę jonów danego gatunku, powstających z jednej cząsteczki elektrolitu.

Logarytmując równanie (2) i wprowadzając (3), otrzymamy zależność:

$$\log k = \log k_0 + z_A z_B \sqrt{\mu} \quad . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Równanie powyższe tłumaczy nam wpływ stężenia na stałą szybkośći reakcji. Jeżeli reagujące jony są tego samego znaku, wtedy mamy $+ z_A z_B$ i stała szybkości k wzrasta wraz ze stężeniem, gdy zaś ładunki reagujących jonów są odmienne, mamy $- z_A z_B$ i stała k maleje ze wzrostem stężenia.

Wiele badań potwierdza słuszność powyższego równania, lecz nie brak przykładów, gdzie ono się nie stosuje (C. V. King, M. B. Jacobs, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1074 (1931); V. K. La Mer, R. W. Fessenden, ibid. **54**, 2351 (1932). W szczególności ma to miejsce w przypadku obecności jonów o wartościowości wyższej od 1. Przyczynę tych odchyleń należy upatrywać w nieścisłości równania Debye'a i Hückel'a w odniesieniu do jonów o wyższej wartościowości, nawet w roztworach bardzo rozcieńczonych (Gronwall, La Mer, Sandved, Phys. Z. **29**, 358 (1928); La Mer, Gronwall, Greiff, J. Phys. Chem. **35**, 2245 (1931).

Poza wpływem, który zależy od wartościowości jonu, zaznacza się jeszcze wpływ indywidualny poszczególnych jonów o tej samej wartościowości (B. Holmberg, Z, phys. Chem. **79** — **97** (1912 — 1921); A. N. Kappanna, J. Ind. Chem. Soc. **5**, 293 (1928); A. Musil, Monatsh. Chem. **61**, 229 (1932). Wpływ ten w rozcieńczeniach bardzo wielkich zanika, ze zwiększeniem stężenia występuje jednak wyraźnie. Badanie wpływu indywidualnego charakteru jonów może być przeprowadzone tylko w warunkach niezmiennego całkowitego stężenia jonowego, t. zn. w środowisku niezmiennem (A. Skrabel, Z. phys. Chem., B., **3**, 247 (1929); Dimroth, Liebigs Ann., **335**, 1 (1904) i następne). Zachowując ten warunek porównania wpływu różnych jonów możemy dokonać i w większych stężeniach. W roztworach bardzo rozcieńczonych środowisko jest a priori niezmienne.

Pomiary, wykonane w Zakładzie Chemji Fizycznej Uniwersytetu Wileńskiego nad wpływem różnych jonów na szybkość reakcji:

$$CH_2ClCOO' + S_2O_3'' \longrightarrow CH_2S_2O_3COO'' + Cl'$$

wykazały, że dodane do reakcji chlorki różnych metali o tej samej wartościowości wywierają różny wpływ katalityczny, przy zachowaniu tego samego całkowitego stężenia jonowego,

(μ = 0,137)	$Li^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$
stała szybkość reakcji k .	0,05875	0,06215	0,06355
ruchliwość (c = 0,1 m, 18⁰)	27,5	36,4	55,1
stopień hydratacji . . .	120	66	16
(μ = 0,136)	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$
stała szybkość reakcji k .	0,08575	0,08640	0,08715
ruchliwość (c = 0,02 m, 18⁰)	39,2	39	41

Takie same różnice we wpływie katalitycznym dadzą się stwierdzić i dla anjonów tej samej wartościowości. Różnice te jednak występują dopiero dla większych stężeń.

(μ = 0,547)	Br'	Cl'	NO_3'	SO_4''
stała szybkości reakcji k .	0,1105	0,1020	0,0964	0,0901
ruchliwość (c = 0,1 m, 18⁰)	59,1	55,8	50,8	40
stopień hydratacji . . .	15	16	19	(24)

Bardzo wyraźnie zaznacza się różnica we wpływie katalitycznym kationów różnej wartościowości przy zachowaniu tego samego całkowitego stężenia jonowego μ.

(μ = 0,136)	$Na^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$La^{\cdot\cdot\cdot}$
stała szybkości reakcji k .	0,05745	0,08575	0,18705

Jak widać z powyższego zestawienia daje się stwierdzić zależność pomiędzy wpływem katalitycznym a ruchliwością względnie wielkością jonu.

W dyskusji brali udział: J. Suszko, M. Centnerszwer, B. Kamieński, E. Bekier.

7. **M. Centnerszwer.** (Warszawa): *O teorjach szybkości rozpuszczania się czystych metali i stopów.*

Sprawa szybkości rozpuszczania się metali posiada podwójną doniosłość — teoretyczną i praktyczną. Teoretyczna doniosłość zagadnienia wypływa stąd, że zjawisko rozpuszczania się metalu jest napozór najprostszym przykładem reakcji w układzie niejednorodnym, złożonym z fazy stałej i ciekłej. Niemniej doniosłą jest jednak praktyczna strona postawionego tu zagadnienia. Przejawia się ona w zjawiskach tak zwanej „korozji", czyli niszczenia metali pod wpływem działania tlenu, wody i rozmaitych odczynników, które, jak wiadomo, wpływają na ich długowieczność.

W pracy niniejszej autor podał trzy metody oznaczania szybkości rozpuszczania się metali, oparte na mierzeniu: 1) ubytku wagi metalu, 2) stężenia jonów metalu w fazie ciekłej i 3) objętości wydzielonego wodoru. W dalszym ciągu autor przeprowadza krytykę teoryj, stosowanych do ilościowego ujęcia kinetyki tych zjawisk, a mianowicie: 1) teorji dyfuzyjnej, 2) teorji pasywności metali, 3) teorji nadnapięcia wodoru i 4) teorji „ogniw lokalnych". Doświadczalne badania przeprowadzone przez autora i jego współpracowników (w szczególności M. Straumanisa) dowodzą, że zjawiska korozji nawet w czystych metalach posiadają bardzo złożony charakter i że z tego powodu nie dają się ująć ilościowo przez żadną z istniejących teoryj.

8. **B. Kamieński.** (Kraków): *Znaczenie napięć elektrycznych na granicy faz w przyrodzie.*

Procesy odbywające się w przyrodzie zachodzą, jak wiadomo, z szczególną żywością tam, gdzie istnieją silnie rozwinięte powierzchnie, mówiąc ogólniej, granice faz. Napięcia powierzchniowe, elektryczne występujące w tych miejscach sprzyjają różnorodności i szybkości zjawisk. Gibbs wykazał lat temu przeszło pięćdziesiąt, że zmianom napięcia powierzchniowego towarzyszą zjawiska adsorbcji, te zaś kierują kinetyką reakcyj chemicznych.

Pojęcie potencjału termodynamicznego, którym posługiwał się Gibbs, zawiera w sobie wyraz pracy. Zapewne dla uproszczenia, jak możnaby dziś przypuścić, nie uwzględnił ten genjalny autor w tym wyrazie pracy elektrycznej. Szkoda to dla nauki, gdyż ujęcie Gibbs'a zawiera zupełnie ogólną metodę ujęcia wszelkich zjawisk, odbywających się na granicy faz i, być może, że uwzględnienie tej formalnej strony ujęłoby wiele późniejszych teoryj elektrochemicznych powstawania potencjału w jedno wspólne koryto, w któremby mogły się teorje rozwinąć, nie zatrzymując się po drodze, oraz nie hamując przez tworzenie mniej wartościowych hipotez biegu myśli.

W równaniu Gibbs'a uwzględniono istnienie adsorbcji i znaleziono, że zależy ona od napięcia powierzchniowego.

Założywszy, że w rozważanym układzie istnieją pola elektryczne, wytworzone np. przez jony (znane już od czasów Faraday'a), lub dipole, których charakter został nieco bliżej określony w ostatnich czasach przez Debye'a, znajdziemy istnienie potencjałów elektrycznych prócz napięć powierzchniowych. Napięcia te wpływać muszą również na adsorbcję, jak wpływały na nią napięcia powierzchniowe.

Rozpowszechnienie jonów i dipoli w świecie żywym i martwym jest tak duże, że nie przesadzę, jeśli stwierdzę, że istnienie potencjałów elektrycznych jest zjawiskiem bardzo pospolitem, regulującem wiele procesów życiowych, jak też technicznych, martwych. Niektóre tylko potencjały elektryczne zyskały nazwę odwracalnych. Są to takie napięcia elektryczne, które obserwujemy w tak zw. ogniwach odwracalnych (ogniwo Daniell'a, akumulator ołowiowy i t. p.). Temi rządzi równanie szczególne, równanie termodynamiczne Gibbs'a, zwane też czasem równaniem Gibbs'a i Helmholtz'a. Hipoteza Nernst'a o tak zw. ciśnieniu roztwórczem pozwala w sposób poglądowy, ale prowadzący do niejasności i sprzeczności, ująć też same potencjały odwracalne i koncentracyjne. Pozostaje jednak pozatem olbrzymie pole potencjałów elektrycznych, których istnienie obserwowano także w procesach geologicznych (Wilson i inni), występujące na minerałach, których nie podobna ująć w dziedzinę ogniw odwracalnych, ani Nernst'a, ani też potencjałów Donnan'a, występujących na rozpowszechnionych w świecie żywym membranach. Do tychże potencjałów należą potencjały elektryczne, występujące np. na granicy faz woda — powietrze, lub ogólniej ciecz — dielektryk o mniejszej stałej dielektrycznej, niż ciecz rozważana. Komórki żywe noszą w sobie bardzo rozwinięte granice faz tego gatunku. W procesach flotacji, a więc np. w technicznych procesach wzbogacania rud występują też granice faz rud, przewodzących elektryczność, z roztworami wodnymi. Założenie zbadane i stwierdzone, zawarte w obserwacji istnienia jonów metodą pośrednią, fakt istnienia różnic stałych dielektrycznych, dipoli, przewodników elektrycznych, odznaczających się różnicami tak zw. czasu relaksacji, upoważnia nas do przewidywań co do charakteru potencjałów elektrycznych, istniejących na wspomnianych granicach faz.

Silna zależność momentu dipolarnego i stałej dielektrycznej od położenia grup organicznych w cząsteczce wpłynąć musi na potencjał elektryczny w sposób wyraźny. Moment dipolarny zależy od położenia takich grup, jak aminowa, wodorotlenowa, alkilowa, nitrowa w pierścieniu benzenu; sama cząsteczka wody posiada już własny moment dipolarny; liczba aktywnych grup i ich rozłożenie w tak skomplikowanych ciałach, jak enzymy, hormony niewątpliwie wpływają w sposób potężny na napięcia elektryczne oraz na związaną z niemi adsorbcję selektywną; ta zaś kieruje reakcją chemiczną.

9. **B. Kamieński.** (Kraków:) *Rola substancyj dipolarnych w tworzeniu napięć elektrycznych w przyrodzie.*

Zasady elektrostatyki pozwalają przewidzieć, że wiele w ostatnich czasach omawiane cząsteczki dipolarne winny wytwarzać na granicach faz przewodnika i dielektryka, lub dwóch dielektryków o różnej stałej dielektrycznej napięcia elektryczne, dzięki temu, że ustawią się one na tej granicy faz w pewien sposób, odpowiadający wymaganiom elektrostatyki i termodynamiki. Wykonywując ruchy termiczne, przyjmą cząsteczki dipolarne w czasie pewne najczęściej szczególne pozycje, odpowiadające położeniom najmniejszej energji swobodnej. W świecie żywym rzadko spotykamy granice faz przewodnik-dielektryk, jeśli wogóle takie granice faz występują *in vivo*. To też takie granice faz mają znaczenie raczej w sztucznie stwarzanych warunkach technicznych (flotacja). Natomiast ogromnie pospolite są w świecie żywym granice faz dwóch dielektryków o różnych stałych dielektrycznych. Jedyny rozczynnik występujący w świecie żywym, to jest woda, ma szczególnie wysoką stałą dielektryczną w stosunku do innych ciał. Stąd potencjały elektryczne, wytwarzające się na granicy faz woda — tkanka, są duże. Dotychczas mierzono potencjały na granicy faz roztwory wodne— powietrze, jako szczególnie dobrze zdefinjowane i występujące na granicy faz dwóch dielektryków, o bardzo różnej stałej dielektrycznej. Przyjąwszy budowę cząsteczki wodnej, tak, jak to nauka dzisiejsza ustaliła, przypisawszy jej następnie charakter dipolarny, dojdziemy na podstawie analizy zagadnienia do wniosku, że woda czysta winna wykazywać na granicy faz potencjał ujemny: dodawszy do wody ciała takiego, jak np. żelatyny, kwasów tłuszczowych, które, jak wiadomo obniżają napięcie powierzchniowe, zauważymy na podstawie analizy, że potencjał ten winien się odwrócić ku dodatniemu. Doświadczenie wykazuje, że istotnie następuje przesunięcie potencjału ujemnego ku dodatniemu o kilkaset milliwoltów. Substancje wymienione występują zaś bardzo pospolicie w świecie żywym, wahania zaś potencjału elektrycznego na granicy faz, wynoszące kilkaset milliwoltów, są czynnikami, którym musimy przyznać potężne znaczenie w regulacji procesów komórek żywych.

10. **B. Kamieński** (Kraków): *Średnice jonów a napięcia elektryczne i powierzchniowe w przyrodzie.*

Między jonami ujemnemi a dodatniemi istnieje zasadnicza różnica. Podczas gdy jony ujemne mają siedzibę swego ładunku (elektron) w zewnętrznych warstwach atomu, jony dodatnie mają swą siedzibę ładunku wewnątrz atomu. Z tym faktem połączymy pewne zjawiska, występujące na powierzchni wody, jeśli dodać do niej elektrolitu, np. chlorku potasu, za innym razem bromku potasu i wreszcie jodku potasu. Oczywiście w sposób podobny można postąpić, używając soli sodowych, stosowanych raczej w medycynie. Elektrostatyka wymaga, posłużywszy się termodynamiką i ruchem termicznym, by jony, znajdujące się już raz w wodzie, unikały wszelkich granic faz, powstających przez zetknięcie wody z dielektrykiem o mniejszej stałej dielektrycznej. Ruch termiczny rzuci jednak od czasu do czasu jon na powierzchnię wody. Jeśli już to musi się wydarzyć, to stanie się to w ten sposób, by nie sprzeciwić się zasadom termodynamiki i elektrostatyki, to jest w ten sposób, by jak najsłabsze pole elektryczne znalazło się w pobliżu granicy faz szczególnie przez nas rozważanej, jako dobrze zdefinjowanej, to jest roztwór — powietrze. (Każda granica faz woda — dielektryk o mniejszej stałej dielektrycznej może tu być podstawioną). Najlepiej odpowie tej zasadzie jon ujemny, gdyż dzięki swej budowie odwróci się ku powietrzu tą stroną swoją, która jest najbardziej od elektronu, nadającego atomowi własności jonu, odwrócona. Im większy jest jon, tem większa będzie odległość elektronu od granicy faz, tem słabsze zatem pole elektryczne na granicy faz, tem łatwiejsza adsorbcja tego jonu, który jest większy. To znaczy, że jeśli jon jest największy ze wspomnianych w szeregu *Cl'*, *Br'*, *J'*, tem silniejsza jest jego adsorbcja i tem mniejsze zwiększenie napięcia powierzchniowego elektrolitu.

Dzięki słabemu polu elektrycznemu na granicy faz możemy tu zastosować regułę Gibbs'a, która daje nam zależność pomiędzy adsorbcją a napięciem powierzchniowem. Silnej adsorbcji towarzyszy zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Istotnie pomiar napięcia powierzchniowego jodków, a zwłaszcza kwasu jodowodorowego, wykazuje zmniejszenie napięcia powierzchniowego, pomimo że jest to silny elektrolit. Wszystkie szeregi podobne, zwane czasem szeregami lyotropowymi, wykazują podobne zjawisko. Napięcie elektryczne na granicy faz wykazuje lekkie przesunięcie ku ujemnemu potencjałowi w miarę wzrostu wielkości anjonu, co również świadczy o silnem nagromadzeniu się ujemnych jonów na granicy faz.

11. **B. Kamieński.** (Kraków): *Zjawiska fotoelektryczne kryształów karborundu.*

Niektóre kryształy karborundu są światłoczułe. Oświetliwszy bardzo maleńką powierzchnię kryształu, wynoszącą koło 2 mm^2 z odległości 10 *cm* przy pomocy lampki elektrycznej, zużywającej zaledwie 0,65 *W*, zauważymy po włączeniu prądu z baterji 4 woltowej silną zmianę przewodnictwa. Promienie niebieskie koło 4000 Å działają najsilniej. Zjawisko to powtarza się z bardzo rzadko spotykaną w dziedzinie fotokomórek dokładnością. Dzięki nieograniczonej prawie trwałości chemicznej i fizycznej karborundu komórka taka nadaje się szczególnie dobrze do pomiarów naukowych. Nie jest jeszcze rzeczą stwierdzoną, czy zjawisko należy zaliczyć do typu zjawisk fotoelektrycznych, czy też do typu fotoprzewodnictwa. Szybkość nastawiania się i odwracalność zjawiska świadczyłyby raczej o tem, że jest to zjawisko fotoelektryczne, budowa zaś o czemś wprost przeciwnem. Nie jest rzeczą wykluczoną, że jeden i drugi efekt odgrywa tu rolę.

W dyskusji zabierali głos: K. Hrynakowski, S. Przyłęcki i referent.

12. **St. J. Przyłęcki.** (Warszawa): *O wiązaniach między biokoloidami.*

Autor omawia warunki (p_H, obecność elektrolitów), w jakich zachodzi łączenie się białek (ovalbumina, żelatyna, kazeina, globulina) z następującemi związkami: kwasem fosforowym, estrem glukozofosforowym, dekstrynami, t. zw. amylozą i amylopektyną, skrobią, nukleozydami, nukleotydami oraz kwasem nukleinowym. Badania przeprowadzono metodą adsorbcyjną na białku ściętem oraz ultrafiltracyjną, nefelometryczną i polarymetryczną na zolach białka.

Wyniki otrzymane świadczą, że po za najczęściej występującem wiązaniem heteropolarnem (katjon białka + anjon) istnieją inne rodzaje wiązań. Do nich zaliczyć należy wiązania białko-dekstryny i inne wielocukry pozbawione *P*, a więc nie posiadające grup zdysocjowanych. Być może do ostatniej grupy należy również wiązanie pomiędzy białkiem i kwasem nukleinowym w p_H wyższych od punktu izoelektrycznego danego białka (np. $p_H = 7{,}3$). W tych ostatnich przypadkach wiązania możliwe są przez asocjacje, wywołane obecnością grup silnie polarnych, niezdysocjowanych.

13. **J. Zawadzki.** (Warszawa): *O przebiegu reakcji w układach niejednorodnych jednozmiennych typu* $A_{stałe} + B_{gaz} = C_{stałe}$.

Autor referuje wyniki doświadczeń, wykonanych z p. dr. Bretsznajderem przy współudziale p. Ulińskiej nad procesami w układzie typu w tytule podanego.

Obserwacja, że *CaO* chłonie CO_2 i w jeszcze większym stopniu SO_2 pod ciśnieniem niższem od prężności rozkładowej węglanu (względnie układu $CaS + 3\ CaSO_4$) skłoniła do bliższego zbadania procesu powstawania nowej fazy i poprzedzających to powstawanie zjawisk.

Badano *CaO*, *CdO* i *ZnO*. Obserwując przebieg wiązania i oddawania gazu w układzie zawierającym określoną ilość CO_2 w różnych temperaturach, stwierdzono występowanie maksymów i inne zjawiska, świadczące o istnieniu kilku typów wiązania gazu przez fazę stałą jeszcze przed utworzeniem się nowej fazy węglanów.

W dalszym ciągu autor omówił warunki tworzenia się zarodka, znaczenie przesycenia, (ciśnienia znacznie różniącego się od ciśnienia równowagowego) i miejsc czynnych na powierzchni; streścił pokrótce opisane poprzednio zjawisko równowag fałszywych przy tworzeniu się i rozkładzie węglanów, jak również zjawisko zupełnego zahamowania reakcji; wreszcie podał wnioski stąd wypływające dla oparcia charakterystyki przebiegu reakcji na założeniu Langmuir'a o przebiegu reakcji w pobliżu równowagi wyłącznie na zetknięciu się faz stałych, założeniach Volmera o dyfuzji w warstwie adsorbcyjnej, oraz na założeniach w sprawie powstawania zarodków na miejscach czynnych powierzchni.

W części trzeciej autor omawia szybkość reakcji rozkładu i tworzenia się węglanów w zależności od ciśnienia, rodzaju powierzchni, historji układu, temperatury; opisuje działanie hamujące warstwy produktu, zjawisko zmęczenia i odpoczynku przy prowadzeniu reakcji w dużem oddaleniu od równowagi i podaje wyjaśnienie tych zjawisk na podstawie uprzednio podanych założeń.

14. **J. Stalony-Dobrzański.** (Warszawa): *O elektrolitycznem otrzymywaniu szczególnie czystego ługu sodowego do celów acydymetrji i alkalimetrji.*

Przy oznaczeniach acydymetrycznych zawartość niewielkich ilości domieszek (np. *KOH*, *NaCl*, Na_2SO_4 i t. p.) w używanym do oznaczeń mianowanym ługu sodowym najczęściej nie ma znaczenia i chodzi tylko o to, żeby ług ten zachowywał się tak, jakgdyby zawierał w 1 cm^3 znaną, ściśle określoną ilość *NaOH*. W niektórych badaniach z dziedziny acydymetrji i alkalimetrji może jednak zachodzić potrzeba operowania ługiem, któryby rzeczywiście zawierał tylko sam wodorotlenek sodowy i nic innego. W tych przypadkach autor zaleca sporządzanie ługu z amalgamatu sodowego, otrzymanego przez elektrolizę czystej soli sodowej, najlepiej, zdaniem autora, węglanu sodowego.

15. **A. Gałecki, F. Modrzejewski i J. Neterowicz.** (Poznań): *Skład chemiczny osadów strącających się w układzie* $Zn/CuSO_4$ *w obecności żelatyny.*

Wpływ żelatyny na postać produktów elektrolizy roztworów soli metali cięższych jest od r. 1886 (Hübl) znany: struktura metalu staje się drobnoziarnistszą aż do połysku; osady stają się kruche i łamliwe (C. A. Siverts i W. Wippelmann 1915).

Żelatyna powoduje zwiększenie się nadnapięcia wodorowego (pierwszy C. Marie 1908); ten wzrost nadnapięcia przechodzi przez pewne maksymum (N. Isgariszew 1922).

Żelatyna działa ochronnie na rozpuszczanie się metali w elektrolitach: zachodzi proporcjonalność prosta pomiędzy działaniem ochronnem a ilością zaadsorbowanej żelatyny (J. N. Friend i współpracownicy 1922 — 1924). Rozszerzo-

ne zostały obserwacje na te zjawiska z udziałem katalitycznego działania innych metali (M. Centnerszwer i M. Straumanis 1925).

Co się tyczy czystej (bez żelatyny) reakcji pomiędzy cynkiem a roztworami $CuSO_4$, to okazało się (A. Gałecki i J. Tomaszewski 1930), iż w toku tej reakcji powstaje osad wybitnie niejednorodny, o zmieniającym się składzie chemicznym w miarę zmian warunków reakcji, jak stężenia roztw. $CuSO_4$ wzgl. $ZnSO_4$, dyfuzji, konwekcji, temperatury. Niejednorodność ta osadów zdradza jak gdyby dwa podstawowe składniki: jeden to substancja (M) o charakterze zwartego metalu barwy miedziano-metalicznej, poprzez mosiężno-metaliczną aż do błękitno-tlenkometal. i matowej — jest to strona zewnętrzna osadu, skierowana ku elektrolitowi; drugi składnik, to substancja (N) o charakterze nalotu tlenków metalicznych, barwy ciemnej aż do zupełnie czarnej — jest to strona wewnętrzna osadu, skierowana ku cynkowi, na którym odbywa się strącanie osadu. Zawartość miedzi w osadach, w miarę rozcieńczania elektrolitu, naogół maleje na rzecz zawartości cynku. Konwekcja sprzyja wytrącaniu się czystej miedzi lub ze śladami tylko cynku. Temperatura podwyższona naogół deprymuje zawartość miedzi na korzyść cynku.

Obecność żelatyny w naszym układzie $Zn/CuSO_4$, jak to stwierdzili referenci, wzmaga niejednorodność powstających osadów i to w miarę wzrostu stężenia żelatyny. Już drobny dodatek żelatyny powoduje połysk osadu (M), większe zaś ilości żelatyny zmieniają barwę tego osadu po przez mosiężno-metaliczną aż do błękitno-tlenkometal. Barwa osadu (N) rozjaśnia się stopniowo w miarę zwiększania się stężenia żelatyny oraz elektrolitu. Konwekcja i temperatura podwyższona powodują sciemnienie osadów. Na zwartość osadów żelatyna wpływa dodatnio aż do tworzenia się skorupy i nawet jak gdyby jej stapiania w wyraźnie grube krople, nacieki. Konwekcja i temperatura podwyższona temu działaniu żelatyny przeciwdziałają poniekąd. Przyczepność, przyleganie osadów do cynku zmniejsza się w miarę dodawania żelatyny do układu reagującego. Skład chemiczny osadów znamiennie zmienia się pod wpływem dodawanej żelatyny: w roztworach 1 norm. do 0,2 norm. $CuSO_4$ skład chemiczny przesuwa się na korzyść miedzi, w roztworach zaś 0,1 do 0,02 norm. — na korzyść cynku, przy czem stwierdza się wybitny niedobór bilansu analitycznego. Zawartość samej żelatyny w osadach stwierdzono po starannem wymyciu osadów gorącą wodą. Konwekcja i temperatura podwyższona wpływa na korzyść zawartości cynku a na niekorzyść żelatyny. Korozja cynku w roztworach $CuSO_4$ w obecności żelatyny wybitnie maleje, począwszy już od 0,01% żelatyny. Konwekcja i temperatura podwyższona wzmagają korozję cynku i w obecności żelatyny.

Tyle fakty, oparte na dotychczasowym referentów zbiorze obserwacyj doświadczalnych. Będące w toku dalsze obserwacje referentów zmierzają do ustalenia zależności składu chemicznego omawianych osadów od innych jeszcze czynników, a przedewszystkiem od tejże żelatyny i podobnych ciał ochronnych. Mają referenci przy tem na względzie wyjaśnienie zarówno mechanizmu powstawania i natury tych osadów, jako też i teorję niektórych zjawisk w układach makro- i mikroniejednorodnych, z udziałem ciał ochronnych zachodzących. Teraz tylko zaznaczają referenci, iż ich zdaniem, wpływ tych ochronnych ciał na nadnapięcie wodorowe może posłużyć jako punkt wyjścia do konstruowania wspomnianych teoryj.

16. **St. Glixelli i W. Załachowski.** (Poznań): *Pomiary porównawcze potencjału elektrokinetycznego kataforezy i elektroosmozy w proszku kwarcowym.*

Pomiary szybkości kataforezy wykonano metodą przesunięć powierzchni granicznych w zmodyfikowanym aparacie H. R. Kruyt'a i van der Wiligen'a, z dokładnością do 3%, pomiary elektroosmozy w aparacie St. Glixelli'ego z dokładnością do 1%.

Ruchliwość diafragm w miarę wzrastającego rozdrobnienia kwarcu z jednej strony, a szybka sedymentacja zawiesin w miarę zwiększania się grubości ziarna z drugiej strony, stanowią największą trudność przeprowadzenia pomiarów kataforezy i elektroosmozy na identycznym materjale. Udało się tego dokonać tylko w proszku kwarcowym o promieniu ziarna od 1 do 2 μ w rozcieńczonym roztworze regulatora octanowego przy $p_H = 5$. Wbrew teorji Helmholtza — Smoluchowskiego, zakładającej niezmienność potencjału elektrokinetycznego na granicy danych dwu faz dla wszelkich typów zjawisk elektrokinetycznych, potencjał dla ζ kataforezy okazał się tu znacznie (około 40%) wyższy, niż potencjał ζ, obliczony z pomiarów elektroosmozy. Przy zastosowaniu wzoru Debye — Hückela dla kataforezy, rozbieżność obu tych wartości powiększałaby się jeszcze.

Stwierdzono obu metodami wybitny wzrost potencjału ζ w miarę zwiększania się grubości ziarn kwarcu. Zauważono również, że przy bardzo słabych natężeniach prądu potencjał ζ elektroosmozy nie jest stały, lecz wzrasta wraz z natężeniem prądu.

W dyskusji zabierali głos: J. Wiertelak, St. Glixelli i W. Załachowski.

17. **K. Kalinowski.** (Poznań): *Wpływ grup metylowej, etylowej i fenylowej na przebieg asocjacji u pochodnych kwasu salicylowego.*

Badania prowadzono nad estrem metylowym, etylowym i fenylowym kwasu salicylowego. Referent stwierdził asocjację i oznaczył ją na drodze badania zmian polaryzacji w zależności od stężenia, które było zmniejszane co 10%. Jako rozpuszczalnika a zarazem ośrodka obojętnego i niedipolowego użyto benzenu. Badania odbywały się w stałej temperaturze 40,2°C (ester metylowy i benzen, ester etylowy i benzen, ester fenylowy i benzen, wreszcie ester fenylowy i ester etylowy) względnie 13,2°C (ester metylowy i benzen). Polaryzację cząsteczkową referent oznaczał metodą Debye'a. Z przebiegu krzywej na oznaczoną polaryzację cząsteczkową badanych substancyj referent wywnioskował, że te substancje są ciałami dipolowemi i że są zasocjowane. Charakter zachodzącej asocjacji jest u substancyj, badanych w ośrodku niedipolowym, jednakowy co do typu asocjacji, mianowicie typu nitrobenzenu, jednakowoż jest różny co do stopnia asocjacji. Natomiast w ośrodku dipolowym, jak to mamy na przykładzie estru fenylowego, rozpuszczonego w estrze etylowym, stwierdził referent obok asocjacji typu poprzedniego jeszcze asocjację t. zw. mieszaną.

Moment dipolowy oznaczył referent przy pomocy wzoru Debye'a, przyjmując dla polaryzacji przesunięciowej wartość na refrakcję cząsteczkową odnośnej substancji:

Substancje:	stopień asocjacji w %	Momenty dipolowe
ester fenylowy	71,56	$3{,}15 \cdot 10^{-18}$ E. S.
ester etylowy	62,37	2,88 ,, ,,
ester metylowy (40,2°C) .	51,70	2,41 ,, ,,
ester metylowy (13,2°C) .	55,86	2,41 ,, ,,

Z oznaczonego stopnia asocjacji wynika, że w największej mierze na stopień asocjacji wpływa grupa fenylowa, w najmniejszej zaś — grupa metylowa. Temperatura również wpływa na zwiększenie stopnia asocjacji, jak to widzimy na przykładzie układu ester metylowy i benzen, gdzie obniżenie temperatury z $40,2^0$C na $13,2^0$ powoduje zwiększenie stopnia asocjacji z 51,70% do 55,86%.

Porównując wielkości momentów dipolowych estru etylowego i metylowego i przyjmując, że grupy metylowa i etylowa, jako jednego charakteru, wpływają jednakowo na wielkość ładunku dipolu, referent dochodzi do wniosku, iż zwiększenie momentu dipolowego u estru etylowego jest spowodowane wydłużeniem się cząsteczki; tak znaczne wydłużenie może być wytłumaczone obecnością grupy *OH* w położeniu orto do grupy etylowej.

W dyskusji brali udział: M. Centnerszwer i referent

18. **A. Krause.** (Poznań): *O autooksydacji wodorotlenku żelazowego.*

Przy sposobności syntezy żelazinów żelazawych zachodzi autooksydacja wodorotlenku żelazawego. Sprawą tą bliżej zajął się referent. Wykrył przy tej reakcji wodę utlenioną oraz wykazał prawdopodobieństwo powstawania nadtlenku żelaza. Zjawiska te mają duże znaczenie ze względu na ustalenie mechanizmu reakcji tworzenia się żelazinów żelazowych, jak również dla poznania procesu rdzewienia żelaza oraz procesów biologicznych, w których bierze udział wodorotlenek żelazawy.

W dyskusji zabierali głos: J. Suszko, J. Stalony-Dobrzański i referent.

19. **A. Krause** (Poznań): *O systematyce wodorotlenków żelazowych.*

Podział wodorotlenków żelazowych oparty pierwotnie na różnicach krystalograficznych (α i γ-wodorotlenki, według Habera) nie mógł uwzględnić bezpostaciowych wodorotlenków, których badanie przecież należy do ważnych zadań chemji nieorganicznej. Dzięki badaniom referenta i współpracowników jego poznano budowę cząsteczki wodorotlenków żelazowych tak bezpostaciowych, jak i krystalicznych. Zasadniczo odróżnia referent wodorotlenki o budowie łańcuchowej i wodorotlenki o budowie pierścieniowej.

W dyskusji zabierali głos: J. Suszko i referent.

20. **A. Krause.** (Poznań): *O gazach koloidalnych.*

Otrzymane po raz pierwszy przez referenta i K. Kapitańczyka koloidalne powietrze (metodą kondensacyjną z mniej więcej 10 cz. *NaOH* ca 18 *n* i 1 cz. H_2O) zostało bliżej przez nich zbadane pod względem trwałości, własności optycznych i t. p. Nadto autorzy przedstawiają najnowsze wyniki swych pomiarów wielkości baniek powietrza w roztworach koloidowych powietrza.

W dyskusji przemawia M. Centnerszwer, K. Kapitańczyk i referent.

21. **J. Becker.** (Poznań): *O działaniu kwasu nadbenzoesowego na trzeciorzędne zasady organiczne* (*badania J. Beckera, M. Hrynakowskiej i J. Suszki*).

Kwas nadbenzoesowy działa na alkaloidy kory chinowej (cynchoninę, cynchonidynę, chininę i chinidynę) utleniająco. Stwierdzono, że tlen przyłącza się nie do wiązania podwójnego w łańcuchu bocznym, jak należałoby spodziewać się z reakcji Prileżajewa, lecz przyłącza się do azotu w pierścieniu chinuklidynowym. Przetworami utlenienia są zatem aminotlenki tych zasad. Z pośród badanych alkaloidów cynchonina wykazuje w stosunku do kwasu nadbenzoesowego największą odporność. Naogół wynik utlenienia jest jednakowy tak przy utlenianiu wolnych zasad, jak też i ich soli.

W sposób analogiczny działa kwas nadbenzoesowy na strychninę i brucynę, t. j. wytwarza odpowiednie aminotlenki. Sole strychniny i brucyny natomiast nie ulegają działaniu kwasu nadbenzoesowego. W grupie strychniny stosowano również zamiast kwasu nadbenzoesowego, kwas nadoctowy z wynikiem podobnym, lecz co do wydajności mniej zadawalającym.

Kwas nadbenzoesowy, jako czynnik utleniający, posiada przed wodą utlenioną u zasad trzeciorzędnych tę zaletę, że prowadzi do znacznie czystszych przetworów reakcji. Aminotlenki bowiem, otrzymane działaniem wody utlenionej, zawierają stale nadtlenki, których usunięcie nastręcza nieraz bardzo wiele kłopotów. Jako przykład przytoczyć można aminotlenek chininy, który w stanie czystym, wolnym od nadtlenków, może być otrzymany jedynie przy pomocy kwasu nadbenzoesowego.

Dyskutowali: A. Krause. R. Schillak, J. Suszko.

22. **T. Domański.** (Poznań): *O izomeryzacjach chinidyny* (*badania T. Domańskiego, A. Konopnickiego i J. Suszki*).

Kwas siarkowy izomeryzuje chinidynę $[\alpha]_D = + 243^0$ do t. zwanej β-izochinidyny $[\alpha]_D = - 10^0$. Natomiast kwasy halogenowodorowe przekształcają chinidynę w dalsze trzy zasady różne od β-izochinidyny. U jednej z nich nie zdołano jeszcze ustalić ściśle składu atomowego. Pozostałe dwie zasady, t. j. α-izochinidyna $[\alpha)_D = + 111^0$, oraz γ-izochinidyna $[\alpha]_D = + 45^0$ są izomerami alkaloidu macierzystego, a pod względem struktury nie różnią się od β-izochinidyny, są mianowicie cyklicznemi tlenkami.

Jednakowa budowa cząsteczkowa trzech izoalkaloidów ujawnia się w tem, że pod wpływem stężonego kwasu bromowodorowego rozszczepiają się wszystkie do identycznego związku bromowego (hydrobromo-apochinidyny). Różnice pomiędzy izozasadami należy więc odnieść do przyczyn stereochemicznych. Dwie z nich mogą być antymerami w odniesieniu do nowopowstałego przy izomeryzacji piątego asymetrycznego atomu węgla; natura zaś trzeciej zasady wymaga do wytłumaczenia hipotez dodatkowych.

Wyniki porównawczych badań nad działaniem izomeryzacyjnem kwasów na chinidynę i trzy izochinidyny są następujące: słabszy kwas siarkowy izomeryzuje chinidynę do γ — względnie do α-izochinidyny. W stężeniach większych oraz w wyższej temperaturze tak chinidyna, jak i α- oraz γ-izochinidyna przechodzą w β-izochinidynę. α-Izochinidyna ogrzewana z kwasem solnym ulega przemianom podobnym, jak sama chinidyna; w przetworach reakcji odnaleźć można w obu razach jeszcze chinidynę. Natomiast przy działaniu kwasem solnym na γ-izochinidynę już chinidyna nie powstaje. Z chinidyną jest zatem α-zasada bliżej spokrewniona, niż γ-izochinidyna. Spostrzeżenia te są zgodne z wynikami pomiarów optycznych, charakteryzujących poszczególne zasady.

Dyskusja: J. Suszko, referent.

23. **F. Gajowczyk.** (Poznań): *Ze studjów wstępnych nad symetrją pierścieni aromatycznych* (*badania F. Gajowczyka i J. Suszki*).

Jako podstawę do wniosków co do symetrji pierścieni aromatycznych obrano badania nad izomerami optycznemi, po-

jawiającemi się przy wprowadzaniu do pierścieni podstawników asymetrycznych. Dogodnym objektem doświadczalnym okazały się kwasy arylo-sulfoksyoctowe z atomem siarki, jako siedliskiem asymetrji.

Na przykładzie kwasów α- i β-naftaleno-sulfoksyoctowych zbadano wpływ położenia ugrupowania asymetrycznego na wartość skręcalności. Różnica jest wyraźna. Podczas gdy optycznie czynne kwasy α-naftaleno-sulfoksyoctowe (p. t. 151^0) posiadają skręcalność ok. $[\alpha]_D = \pm 460^0$, to antypody analogicznej β-podstawnej (t. t. 146^0) skręcają niemal trzykrotnie słabiej: $[\alpha]_D = \pm 170^0$.

Wprowadzając do dwu położeń pierścienia jako podstawniki dwa równocenne siedliska asymetrji i badając powstałe stereoizometry, można wnioskować o stopniu symetrji i kształcie pierścienia. Stwierdzono, że kwas 1,4-fenyleno-dwusulfoksyoctowy, prócz odmiany racemicznej tworzy również nie podlegającą rozszczepieniu mezoformę, t. t. 177^0. Pierścień benzenowy wykazuje zatem w położeniach para, zgodnie z dawniejszemi dowodami, pełną symetrję.

Również u kwasu 1,5-naftyleno-dwu-sulfoksyoctowego stwierdzono istnienie dwu niezależnych od siebie odmian. Jedna z nich okazała się mezoformą o t. t. 230^0, drugą udało się rozszczepić na antypody t. t. 126^0, $[\alpha]_D = \pm 510^0$.

Z doświadczeń tych wynika, że podwójny pierścień naftalenu przedstawia układ symetryczny; nawet po podstawieniu wodorów w położeniu 1 i 5 resztami identycznemi posiada jeszcze środek symetrji. Oba pierścienie zatem tworzą razem jedną płaszczyznę.

W dyskusji brali udział: A. Nowakowski, J. Suszko i J. Wiertelak.

24. **R. Ludwiczakówna.** (Poznań): *O fenolowych pochodnych alkaloidów kory chinowej (badania L. Jarzyńskiego, R. Ludwiczakówny, J. Suszki i R. Zwierzchowskiego).*

Alkaloidom o strukturze fenolo-eterowej towarzyszą zazwyczaj w przyrodzie przynależne do nich fenole. Wśród rodzimych alkaloidów kory chinowej układy tego typu znajdujemy w chininie i kupreinie.

Jeśli chininę poddamy działaniu halogenokwasów, jako czynników odmetylowujących, nie otrzymamy jednak kupreiny, lecz t. zw. apochininę. Jest to zasada izomeryczna do kupreiny i powstaje również z niej drogą izomeryzacji pod wpływem kwasów halogenowodorowych. W stosunku zatem do kwasów jest apochinina formą trwałą, kupreina zaś odmianą nietrwałą. Dzięki opracowaniu sposobu łatwego otrzymywania i skutecznego oczyszczania bezpostaciowej apochininy stało się możliwe ustalenie jednolitości tej zasady oraz określenie jej struktury jako fenolu, przynależnego do β-izochininy.

Przeniesienie nowo opracowanej metodyki odmetylowywania (polegającej na zastosowaniu 60%-owego kwasu siarkowego) z chininy także na chinidynę, pozwoliło poznać dwie dalsze, izomeryczne z kupreiną wzgl. apochininą, zasady fenolowe. Konstytucję ich określono na drodze metylowania. Jedna z nich, tworząca się w bardzo małej ilości, okazała się fenolem, przynależnym do β-izochinidyny; jej cząsteczka posiada zatem strukturę cyklicznego eteru. Druga, stanowiąca główny przetwór reakcji, jest dawno poszukiwaną, a nie występującą w przyrodzie, kupreidyną (fenolem przynależnym do chinidyny). Kupreidyna wykazuje daleko idące podobieństwo do naturalnej kupreiny, jest jednak od niej nierównie trwalsza. Nie izomeryzuje się nawet pod wpływem bardziej stężonego kwasu siarkowego.

Dla czego nietrwała kupreina towarzyszy stale chininie, a trwała kupreidyna między alkaloidami naturalnymi nie występuje — jest niezrozumiałą zagadką warsztatu przyrody.

W dyskusji zabierali głos: A. Krause, J. Suszko.

25. **J. Podlewski.** (Poznań): *Z badań nad kwestją powstawania nichiny (badania J. Podlewskiego, J. Reymana i J. Suszki).*

Tak zwana nichina, tworząca się z chininy przy kolejnem działaniu na ten alkaloid stężonym kwasem jodowodorowym a następnie ługiem alkoholowym, przedstawia dziś jeszcze twór zagadkowy. Różni się bowiem od chininy pod względem konstytucyjnym, a prawdopodobnie także pod względem składu atomowego. Opierając się na składzie procentowym nichiny, można ją uważać bądź za przetwór odbudowy chininy (z utratą jednego atomu węgla), bądź też za układ, powstały przez redukcję chininy. Działanie redukcyjne ma pochodzić od jodowodoru.

Poszukiwania za tworami przejściowemi skierowane były głównie ku dwom połączeniom jodowym, które powstają z chininy działaniem jodowodoru. Są to t. zw. hydrojodochininy I i II. Z utratą jodowodoru tworzy się dalej z pierwszej β-izochinina, a z drugiej nichina. Wbrew dotychczasowym poglądom oba połączenia jodowe nie różnią się między sobą konstytucyjnie, lecz prawdopodobnie tylko przestrzennie. Wnioski te popierają następujące spostrzeżenia:

a) Hydrojodochinina I nie ulega pod działaniem jodowodoru dalszym zmianom; zasada jodowa II nie jest więc wytworem redukcji zasady I.

b) Obie hydrojodochininy przyłączają jodek metylu, są więc zasadami trzeciorzędnemi. Żadna z nich nie posiada jeszcze struktury nichiny, gdyż ta ostatnia jest zasadą drugorzędną.

c) Obie zasady jodowe odrywają jodowodór nawet bez dodatku ługu alkoholowego, przy gotowaniu w środowisku obojętnem, nie redukującem, np. w benzenie; przejściowo tworzą się sole zasadowe. Różnice są tylko natury ilościowej (zasada II odrywa łatwiej jodowodór). Powstawanie β-izochininy, jak i nichiny z zasad jodowych zachodzi prawdopodobnie według tego samego równania stechiometrycznego.

d) Nichina powstaje także z chininy działaniem bromowodoru.

Obserwacje te prowadzą do wniosku, że w toku powstawania nichiny nie zachodzi ani redukcja, ani odbudowa, lecz prawdopodobnie tylko izomeryzacja. Przyznać jednak trzeba, że daty analityczne pozostają niestety z tym wnioskiem w sprzeczności.

Dyskutowali: A. Schillak, T. Domański, J. Suszko, J. Wiertelak.

26. **J. Suszko.** (Poznań): *Dowody chemiczne a racje biosyntetyczne w stereochemji niektórych alkaloidów.*

Hipotezy, wywodzące alkaloidy z aminokwasów białkowych, nie wzbudzają od strony konstytucyjnej poważniejszych zastrzeżeń. Pożądane jest atoli dalsze ich sprawdzanie także pod względem stereochemicznym.

Nie bez słuszności oczekujemy, że optycznie czynne aminokwasy, występujące zasadniczo w jednej tylko odmianie stereochemicznej, przy przekształcaniu się w kompleksy alkaloidowe zatrzymają warunkujący asymetrję atom węgla w postaci konfiguracyjnie nienaruszonej. Pogląd taki znalazł swój wyraz w zdaniu P. Karrera (1930), że wszystkie prostsze

alkaloidy posiadają konfigurację taką samą, jak związane z niemi genetycznie aminokwasy białkowe.

Dokładna lustracja materjału doświadczalnego, zebranego przez różnych badaczy (w drobnej mierze i autora) prowadzi do wniosku, że reguła powyższa nie obejmuje całości zjawisk. Przedewszystkiem wiele zasad nie przedstawia już układów asymetrycznych, jakiemi są aminokwasy. Dla scharakteryzowania konfiguracji brak w tych razach doświadczalnego sprawdzianu. Wśród alkaloidów optycznie czynnych i stereochemicznie zbadanych reguła Karrera posiada niewątpliwie potwierdzający materjał doświadczalny, atoli dotąd niezbyt jeszcze obfity. Gorzej jednak, że coraz częściej napotykamy na nieścisłości a nawet na wyraźną sprzeczność.

Opieranie zatem wniosków stereochemicznych wyłącznie na racjach i analogjach biosyntetycznych nie jest dowodowo wystarczające.

27. **F. Szeląg.** (Poznań): *O niektórych estrach kwasu chlorowęglowego, pochodnych alkaloidów kory chinowej (badania J. Suszki i F. Szeląga).*

Reakcja pomiędzy fosgenem a alkoholami prowadzi do t. zw. estrów kwasu chlorowęglowego, które nadają się do dalszych przemian ze względu na reaktywność grupy chlorokarbonylowej. Badanie takich przemian na karbinolowym atomie węgla u alkaloidów kory chinowej ma znaczenie z racyj stereochemicznych.

Tymczasem szczegółowe doświadczenia okazały, że przetwory działania fosgenu na wspomniane alkaloidy (np. na cynchonidynę) zachowują się chemicznie inaczej, niż chlorokarbonylowe pochodne innych alkoholi. Zarówno próby podstawienia chlorowca, jak i próby normalnego termicznego rozkładu przypuszczalnego estru (chlorokarbonylo-cynchonidyny) z wyeliminowaniem cząsteczki bezwodnika węglowego, zawodzą całkowicie lub dają ledwo dostrzegalny wynik.

Nasuwające się przypuszczenie, że chlorokarbonylo-cynchonidyna nie jest wcale estrem kwasu chlorowęglowego, lecz połączeniem, utworzonem z udziałem grupy winylowej alkaloidu, okazało się niesłuszne. Chlorowęglowa pochodnia przyłącza bowiem normalnie brom. Powstający przy tem dwubromek jest identyczny ze związkiem otrzymanym (dla porównania) z dwubromku cynchonidyny przez traktowanie go fosgenem. Ponadto chlorokarbonylo-cynchonidyna zmydla się prawidłowo do alkaloidu wyjściowego (cynchonidyny).

Zastanawiający jest jednak bardzo powolny proces zmydlania się połączenia, około 10-krotnie powolniejszy, niż zmydlanie się etylowęglanu cynchonidyny. Zjawisko to, łącznie z brakiem reaktywności grupy chlorokarbonylowej, tłumaczy się zapewne nie tyle „przeszkodami przestrzennemi", ile bliskiem sąsiedztwem elektroujemnego atomu azotu, który niejako „elektrostatycznie" działa stabilizująco na kompleks chlorokarbonylowy.

W dyskusji zabierali głos: J. Suszko i A. Krause.

28. **R. Schillak.** (Poznań): *O czterofenyleno-pinakolinie i jej przemianach (badania J. Suszki i R. Schillaka).*

Konstytucja czterofenyleno-pinakoliny wzbudzała przez długi czas wątpliwości. Zastanawiać musiał zwłaszcza przebieg redukcji, prowadzący do węglowodoru $C_{26}H_{16}$, zamiast do węglowodoru $C_{26}H_{18}$, który powinienby powstać przy normalnem zastąpieniu atomu tlenu dwoma atomami wodoru. Nieprawidłowy proces redukcyjny tłumaczyć można było jedynie przegrupowaniem retropinakolinowem (A. Werner).

Dostęp do pinakoliny, ułatwiony reakcją M. Gomberga, zezwolił na ponowne jej zbadanie. Stwierdzono przy tem, że czterofenyleno-pinakolina reaguje z niektóremi odczynnikami, jak prawdziwy keton. Anomalje występują tylko przy redukcji. W środowisku alkalicznem hydroliza zachodzi szybciej, niż redukcja, w kwaśnem zaś nawet przy zastosowaniu metody E. Clemmensena tworzy się zawsze związek $C_{26}H_{16}$ Dopiero wyzyskując metodę redukcyjną H. Staudingera, udało się przejść z pinakoliny do węglowodoru $C_{26}H_{18}$ bez zmiany szkieletu węglowego.

Naturę węglowodoru $C_{26}H_{16}$, powstającego przy redukcjach kwaśnych, próbowano wyjaśnić przez zbadanie jego przetworów utleniania. Stwierdzono, że znany już dawniej związek $C_{26}H_{16}O_2$ jest dwuketonem, który pod wpływem odczynnika Grignarda przechodzi w trzeciorzędny di-ol. Działaniem hydrazyny na związek $C_{26}H_{16}O_2$ regeneruje się węglowodór $C_{26}H_{16}$. Reakcja ta pozostaje również w całkowitej zgodzie z naturą dwuketonową połączenia $C_{26}H_{16}O_2$.

Wogóle wszystkie te obserwacje potwierdzają hipotezę A. Wernera, która zakłada, że węglowodór $C_{26}H_{16}$ powstaje z czterofenyleno-pinakoliny na drodze przegrupowania retropinakolinowego i że ma on konstytucję czterobenzo-nafalenu.

29. **T. Tucholski.** (Poznań): *Analiza termiczna pikrynianów: odwodnienie, temperatury topnienia, temperatury inicjujące i przedwybuchowe pikrynianów chromu, manganu, żelaza, kobaltu i niklu.*

Referent omawia swe własne badania nad temperaturami odwodnienia, topnienia oraz temperaturami inicjującemi i przedwybuchowemi pikrynianów chromu, manganu, żelaza, kobaltu i niklu. Temperatury te oznaczał w piecyku elektrycznym z jednego bloku miedzianego wykonanym, stosując przy tem termoelementy *Cu*-konstantan.

Wyniki tych badań przedstawia poniższe zestawienie tabelaryczne:

Pikrynian	W temperaturze	Oddziela	Temperatura topnienia t_{tp}	Temperatura inicjująca t_i	Temperatura przedwybuchowa t_{px}
$Cr \cdot 2H_2O$	74,3°	○ $2H_2O$			
	104,0°	↑ $2H_2O$			
Cr			275,5°	296,5°	300°
Mn				289°	290°
$Fe \cdot 8H_2O$	50,3°	$3H_2O$			
	75,6°	$1H_2O$			
Fe			173,5°	312,5	314,5°
$Co \cdot 8H_2O$	39,5°	$2H_2O$			
„ $6H_2O$	77,9°	$4H_2O$			
„ $2H_2O$	168,4°	$2H_2O$			
Co			∽220°	327°	329,7° 1)
$Ni \cdot 6H_2O$	35,5°	($1H_2O$)			
„ $5H_2O$	48,3°	$1H_2O$			
„ $4H_2O$	94,5°	$3H_2O$			
„ $1H_2O$	173,5°	$1H_2O$			
Ni			240—254°	348°	351,7° 2)

○ Woda krystaliczna oddziela sie i rozpuszcza w pikrynanie.

↑ Oddzielona w 74,3° woda wyparowuje.

1) Pikrynian manganu niekiedy wybucha około 240 ($t_i = 242^0$ $t_{px} = 242{,}5^0$).

2) Pikrynian kobaltu niekiedy wybucha koło 300° ($t_i = 298^0$ $t_{px} = 300^0$).

W dyskusji brali udział: B. Kamieński, J. Suszko, A. Krause, E. Bekier.

30. **A. Nowakowski.** (Poznań): *Ze studjów nad celulozą.*

Referent omawia przykład esteryfikacji celulozy, która wbrew wszelkim przewidywaniom jest bardzo oporna i przebiega w najlepszym razie ogromnie wolno, mianowicie: omawia esteryfikację celulozy kwasem chlorooctowym.

Większą reaktywność celulozy uzyskał referent przez wytworzenie związku kompleksowego celulozy z chloralem.

W dyskusji brali udział: A. Krause, J. Suszko, F. Gajowczyk.

31. **J. Wiertelak i J. Czarnecki.** (Poznań): *Nasycanie drewna olchowego parafiną i badanie jego odporności na działanie kwasu siarkowego.*

Drewno olchowe nasyca się parafiną, wchłaniając 93,2 — 97,8% parafiny (w stosunku do suchej masy drewna) w naczyniach otwartych metodą Eberlina i Burgessa w ciągu 4 — 5 *godz.*

Przedłużanie czasu nasycania nie zwiększa ilości wchłoniętej przez drewno parafiny; powiększenie zawartości w drewnie wilgoci od 15,26 do 162,7% tylko w słabym stopniu zwiększa (i to nieregularnie) wchłanianie parafiny. Impregnowanie parafiną drewna mokrego nie jest wskazane, gdyż towarzyszą temu zmiany chemiczne substancji drzewnej. Zastosowanie autoklawu skraca czas i obniża temperaturę nasycania drewna parafiną.

Optymalne warunki takiej impregnacji są następujące: drewno umieszcza się w autoklawie, redukuje się ciśnienie w ciągu pół godziny do 24 *mm Hg*, wpuszcza się po tem do autoklawu parafinę o temperaturze 105^0, wreszcie stosuje się nadciśnienie 6 *atm* (przez wtłaczanie powietrza) w ciągu 30 *min.* Tak parafinowane drewno olchowe pobrało 99,5% parafiny.

Impregnowanie drewna parafiną połączone jest z nieznacznem kurczeniem się drewna na skutek jego wyschnięcia. Pobieranie parafiny prawdopodobnie nie powoduje pęcznienia drewna.

Pobieranie parafiny przez drewno lepiej przebiega od czoła niż w poprzek włókien.

Drewno olchowe parafinowane jest mniej więcej trzykrotnie twardsze, niż podsuszone, a dwukrotnie twardsze, niż suche.

Zawiera ono jeszcze wilgoć i pobiera ją dalej z powietrza; zanurzone w wodzie, chłonie ją i pęcznieje.

Działanie kwasu siarkowego na drewno parafinowane przejawia się po 24 *godz* spęcznieniem drewna: chłonienie i pęcznienie maleje ze wzrostem stężenia kwasu i osiąga minimum w kwasie 25%-ym.

Na skutek dłuższego działania (67 dni) kwasu chłonięcie i pęcznienie drewna jest jednakowe w stężeniach 1, 2, 5 i 10%-go kwasu siarkowego i oczywiście większe, niż po 24 *godz* działania tegoż kwasu.

Wnikanie kwasu siarkowego do włókien drewna powoduje tworzenie się kwasu octowego, większe w wyższych stężeniach kwasu siarkowego i po dłuższem tegoż działaniu.

Twardość drewna parafinowanego nie ulega zmianie pod działaniem wody ani też 1% i 2% kwasu siarkowego; maleje zawsze dopiero na skutek działania kwasu siarkowego 5, 10, 25, 28,6 i 50%-owego. Oczywiście dłuższe działanie kwasu bardziej zmniejsza twardość drewna impregnowanego. Kwas akumulatorowy w 67 dniach obniża twardość drewna parafinowanego o połowę. Kwas 50%-wy w bardzo wysokim stopniu działa.

Parafina ze śladami eteru etylowego traci je dopiero po 3 godzinach suszenia w 105^0. Parafina ze śladami benzyny lekkiej dopiero po 9 godzinach suszenia w 105^0 dochodzi do stałej wagi i traci zapach benzyny.

W dyskusji brali udział: S. Glixelli, W. Załachowski, J. Czarnecki i referent.

* * *

Z powodu nieprzybycia referentów nie zostały wygłoszone następujące na Zjazd zgłoszone referaty z zakresu chemji:

1. K. Dziewoński. (Kraków): *Najnowsze zastosowanie syntetyczne połączeń typu mocznika i tiomocznika.*
2. H. Lachs i Z. Parnasówna. (Warszawa): *Ciężar cząsteczkowy niektórych pochodnych celulozy.*
3. H. Lachs i E. Rozencwajg. (Warszawa): *Adsorbcja barwników na kulkach szklanych.*
4. T. Miłobędzki. (Warszawa): *O nowem słownictwie w chemji nieorganicznej.*
5. A. Basiński. (Wilno): *O trwałości i budowie koloidów halogenowych srebra.*
6. K. Hrynakowski i Fr. Adamanis. (Poznań): *Próba klasyfikacji układów trójskładnikowych (związków organicznych).*

a. g.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

Trzeci Polski Kongres Drogowy odbędzie się w Warszawie, w Gmachu Politechniki, w dniu 5, 6 i 7 stycznia 1934 r. Przedmiotem obrad Kongresu będą zagadnienia, dotyczące finansów i techniki drogowej w Polsce. Na plenum Kongresu wygłosi referat Dr. Maurycy Jaroszyński, Prezes Zrzeszenia Powiatów, poczem Kongres wyłoni cztery sekcje, w których zostaną wygłoszone i przedyskutowane referaty, obejmujące całokształt zagadnień gospodarki drogowej w Polsce.

Z interesujących chemika wymieniamy następujące zgłoszone referaty:

„Smoły, asfalty i emulsje" — inż. S. Dylewski.

„Tanie sposoby wykonywania nawierzchni betonowych" — inż. S. Dylewski.

„Nawierzchnie drogowe z klinkieru i betonu w Stanach Zjednoczonych Am. Półn. i zastosowanie ich w Polsce" — inż. A. Dziedziul.

„Konstrukcja nawierzchni asfaltowych przy stosowaniu asfaltu z rop parafinowych" — inż. F. Limbach.

„Dotychczasowe doświadczenie budowy nawierzchni cementowych" — inż. A. Ejger.

„Zastosowanie cementu i betonu w budowie ulic miejskich" — inż. M. Chmaj.

„Postępy w produkcji drogowych bitumów asfaltowych w Polsce w ostatniem czteroleciu" — inż. Grosman.

SPIS IMIENNY

DRUKARNIA TECHNICZNA, SPÓŁKA AKCYJNA, WARSZAWA, ULICA CZACKIEGO 3-5, TELEFON 614-67